ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; **M. BOURGEOIS**, répétiteur à l'École politechnique
BOURGOIN, professeur à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingénieur des Mines
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; **Ad. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines;
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLÈVE**, profess. à l'Université d'Upsal; **CUMENGE**, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur en chef des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEHÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; **De FORCRAND**, docteur ès sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; **GIRARD**, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, maître de conférence à la Faculté des sciences de Nancy
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, examin. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER** (Stanislas), aide-natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des arts et métiers; **NIVOIT**, profess. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; **PARMENTIER**, profes. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFFEN**, prof. à l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME III. — MÉTAUX

10e *Cahier*. — **Manganèse**

Par M. MOISSAN

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie de Paris.

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1886



LE MANGANÈSE

ET SES COMPOSÉS

Par M. H. MOISSAN
Professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris.

MANGANÈSE

Mn

Équivalent : 27.50. Poids atomique : 55.

GÉNÉRALITÉS

Dans la seconde moitié du siècle dernier, vivait à Kœping un modeste pharmacien, Scheele, mort à quarante-quatre ans, et dont les mémoires scientifiques occupent deux petits volumes de 200 pages chacun. Un de ces mémoires qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étude, porte comme titre : *De la manganèse et de ses propriétés*. Il est de 76 pages et a été publié en 1774 ; les expériences sont relatées avec une honnêteté scrupuleuse et rapportées dans un style d'une grande simplicité. Scheele donne des faits et rien de plus : peu d'explications, peu de théorie, mais quelle belle récolte de faits importants! Dans un seul mémoire Scheele caractérise le bioxyde de manganèse, démontre que ce composé est un oxyde métallique ; il découvre en même temps la baryte se trouvant comme impureté dans le minerai, et enfin il isole un nouvel élément, le gaz chlore. Cette étude du manganèse, faite par des mains expérimentées, conduit son auteur à la découverte de trois nouveaux corps simples : le chlore, le manganèse et le baryum. Un tel résultat a été rarement atteint. Et que l'on ne vienne pas dire qu'à cette époque tout était à faire. On verra par le passage de Bergmann que nous citons en note[1] que

1. Voici les remarques faites par Bergmann en présentant le mémoire de Scheele à l'Académie des sciences de Stockholm :

« M. Scheele, après avoir examiné la composition du spath fluor, entreprit, à ma prière,

le bioxyde de manganèse était étudié à la même époque par d'autres chimistes qui n'ont pas su en découvrir la véritable nature.

Jusqu'aux recherches de Scheele, on avait considéré le bioxyde de manganèse ou magnésie noire comme un produit minéralogique de peu d'importance ; Pott en 1740 le regardait comme une mine de fer. Dans son traité de minéralogie publié en 1758, Cronstedt classa cette substance comme une terre particulière, enfin Kaim en 1770 avança que cette matière pourrait contenir un métal particulier. Scheele démontra que la magnésie noire était un oxyde, une chaux, comme l'on disait alors, comparable à l'oxyde de plomb, et ce fut Gahn qui le premier, d'après les conseils de Scheele, le réduisit par la chaleur et obtint le manganèse métallique.

Le bioxyde de manganèse était appelé magnésie noire, *magnesia nigra*, par assimilation avec l'aimant (en latin *magnes*, du grec *μάγνης*), Gahn donna au métal qu'il venait d'isoler le nom de magnésium. On craignit plus tard que ce nom ne fût confondu avec celui de *magnesia*, et on l'appela manganèse, en latin *manganesium*. Quelques chimistes allemands proposèrent de lui donner le nom de manganium pour le différencier plus complètement du magnésium.

Les applications des composés du manganèse sont très nombreuses. Le bioxyde de manganèse, qui se rencontre assez abondamment dans la nature, a permis d'obtenir du chlore à bon marché avec l'acide chlorhydrique résidu de

des recherches sur le manganèse ; et l'excellent mémoire qu'il a envoyé à l'Académie contient les expériences multipliées, et la plupart très délicates, qui l'ont occupé pendant trois ans. Je lui ai mandé, depuis, que M. Sage donnait le manganèse pour un mélange de cobalt et de zinc minéralisé par l'acide muriatique; il a fait sur-le-champ différentes expériences, mais dont aucune n'a pu lui donner le plus léger indice d'une pareille composition.

« Presque tous les minéralogistes placent la manganèse dans les mines de fer. Pott le premier trouva par hasard qu'elle contenait du fer, et Cronstedt ensuite la classa parmi les terres. Il faut avouer cependant que plusieurs phénomènes indiquent assez clairement ses propriétés métalliques.

« Aucune espèce de terre pure ne colore le verre, et toutes les chaux métalliques le colorent. La manganèse a bien plus de rapports avec celles-ci, à n'en juger que par sa pesanteur et sa grande affinité avec le phlogistique; mais l'expérience suivante me confirme de plus fort dans cette opinion.

« On sait que l'alkali fixe peut être presque complètement neutralisé, en le traitant par la voie sèche avec le sang desséché, ou, ce qui réussit encore mieux, avec le bleu de Prusse par la voie humide. Cela provient à la vérité du phlogistique; mais un acide animal paraît en être la cause principale ; du moins est-il certain que lorsqu'on emploie du bleu de Prusse, il y a une effervescence sensible, et la dissolution se cristallise régulièrement. Cet alkali ainsi transformé et dissous dans l'eau, est ce qu'on appelle liqueur prussienne ; elle précipite tous les métaux dissous dans les acides, mais pas le moindre atome des terres, si ce n'est qu'il y eût excès d'alcali, à quoi l'on remédie par du vinaigre distillé. Si donc on éprouve une dissolution de manganèse avec cet alkali, il se précipite sur-le-champ une terre légère d'un gris jaunâtre qu'aucun acide minéral ne peut dissoudre, deux circonstances qui n'ont lieu qu'avec les métaux et qui indiquent ici clairement la qualité du précipité. Mais, quel est le métal que contient la manganèse? c'est ce qui n'est pas aussi aisé à déterminer. La dissolution de cobalt ne perd pas sa couleur par l'addition du sucre ou d'une autre substance phlogistique, et le zinc ne colore pas les acides; conséquemment il n'y a aucun de ces métaux dans la manganèse, qui, de plus, n'a point de rapport avec toutes les autres terres métalliques connues. Cependant j'ai bien des motifs d'y soupçonner la platine ou or blanc dont la terre n'est pas connue jusqu'ici, ou un nouveau métal qui lui ressemble, du moins par la propriété de résister à la fusion. Il y a pour ces recherches bien des expériences à faire, qui, si elles fortifient mes conjectures, rendront la manganèse encore plus intéressante. » (*Transactions de l'Académie des sciences de Stockholm*, année 1774.)

la fabrication du sulfate de soude. C'est sur cette réaction qu'est fondée toute l'industrie du blanchiment.

Avons-nous besoin de rappeler que depuis très longtemps le bioxyde de manganèse est employé dans la fabrication du verre pour décolorer la masse de silicates en fusion.

Le bioxyde de manganèse est utilisé aussi pour la peinture sur porcelaine; il fournit une couleur de grand feu et le nombre de ces couleurs est assez limité. Sa propriété de rendre l'huile de lin siccative a été mise à profit lorsque l'on a cherché à préparer des couleurs exemptes de plomb. Les différents oxydes de manganèse produisent des tons bistre ou marron qui peuvent s'appliquer sur tissus ou servir dans la fabrication des papiers peints. Le manganate de baryte est employé comme couleur verte insoluble. Enfin le permanganate de potasse, qui rend de grands services dans l'analyse chimique, sera certainement utilisé par l'industrie lorsqu'on saura le produire à un prix moins coûteux. Ses propriétés oxydantes permettraient de nombreuses applications, et les essais tentés pour utiliser ce composé dans le blanchiment de certaines fibres, ont déjà donné d'excellents résultats.

Du reste, lorsque l'industrie a besoin d'un produit, il est curieux de voir combien l'étude de sa fabrication peut, si les conditions le permettent, se développer avec rapidité. On aurait bien étonné le monde savant si l'on avait parlé, il y a vingt-cinq ans seulement, de fabriquer industriellement le manganèse métallique. Dans ce groupe naturel formé par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, le métal dont nous nous occupons est bien le dernier que l'on aurait pensé à fabriquer en grand. La facile oxydabilité du manganèse semblait éloigner toute idée de préparation industrielle, et l'on ne pouvait songer, il y a une vingtaine d'années, en voyant le manganèse conservé dans nos collections sous une couche d'huile de naphte, que l'on obtiendrait au haut fourneau et par milliers de tonnes du manganèse titrant 87,50 %. C'est là une application industrielle du manganèse toute moderne et très intéressante; nous verrons plus loin avec quelle rapidité cette fabrication s'est développée et quels services elle peut rendre à la sidérurgie.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU MANGANÈSE

Le manganèse est un métal pouvant présenter le brillant du fer et du chrome; lorsqu'il contient une petite quantité de fer et de carbone, il possède une couleur grise et son aspect rappelle alors celui de la fonte de fer. Il est un peu moins dur que cette substance; une lime d'acier trempée l'attaque. Il est cassant et peut être facilement réduit en poudre au mortier d'Albich. Il fond à une température comprise entre le point de fusion du fer et celui du platine. Très fortement chauffé le manganèse est volatil.

Sa densité varie entre 6,85 et 8,013 d'après le mode de préparation. Sa chaleur spécifique est de 0,1217. Il n'est pas magnétique lorsqu'il ne contient pas de fer.

La solution de chlorure donne au spectroscope, avec des étincelles courtes,

les raies suivantes : 601,8; 558,7; 535,9; 482,5; 478,5; 475,5; 446,2 et 405. Avec de longues étincelles, on obtient en plus des bandes dégradées à gauche dont les plus visibles sont : 558,7 et 536.

En présence de l'humidité de l'air, le manganèse s'altère et ne tarde pas à se transformer en oxyde; au contact de l'eau froide il dégage de l'hydrogène et se délite rapidement en laissant un résidu d'oxyde. Ce métal doit donc être conservé dans l'huile de naphte ou dans des tubes scellés à la lampe. Le manganèse carburé est moins facilement oxydable.

Lorsque le manganèse a été obtenu par distillation de son amalgame à une température peu supérieure à 350°, il peut s'oxyder en présence de l'air avec incandescence; il est alors pyrophorique.

Si l'on projette des fragments de manganèse sur du chlorate de potasse en fusion, le métal s'oxyde et produit du permanganate. En répétant la même expérience avec de l'azotate de potasse fondu dont la température est plus élevée que celle du chlorate, il se produit du manganate vert qui se décompose à son tour, si l'on chauffe davantage, en fournissant du bioxyde de manganèse.

Les acides attaquent facilement le manganèse; en présence de l'acide sulfurique et de l'eau, il dégage de l'hydrogène, en contact avec l'acide azotique quadrihydraté, il produit du bioxyde d'azote. Dans les deux cas, la solution renferme un sel de protoxyde de manganèse. L'acide chlorhydrique très étendu et même l'acide acétique attaquent le manganèse avec dégagement d'hydrogène.

Maintenu au rouge sombre dans un courant de gaz acide chlorhydrique, le manganèse se transforme en protochlorure.

PRÉPARATION DU MANGANESE

1° Gahn a préparé le premier le manganèse métallique par la réduction d'un oxyde de manganèse par le charbon à haute température. Cette expérience se faisait dans un creuset brasqué et luté, chauffé pendant deux heures à une température aussi élevée que possible. Dans les expériences de Gahn, il avait été impossible de réunir les globules métalliques en un culot bien fondu.

2° John conseilla alors d'opérer de la façon suivante : On commence par chauffer fortement du carbonate de manganèse dans un creuset bien fermé, afin d'obtenir du protoxyde de manganèse. Ce dernier composé est additionné d'huile, puis calciné, de façon à obtenir un mélange intime de charbon divisé et de protoxyde. La masse est triturée une seconde fois avec de l'huile et forme ainsi une pâte qui est divisée en boulettes. Ces dernières sont placées dans un creuset brasqué qui est rempli de charbon en poudre, puis chauffé pendant deux heures au feu de forge. Lorsque le creuset est refroidi, on y trouve un bouton de manganèse qui retient toujours une petite quantité de carbone et de silicium. John recommande de le refondre dans un creuset de charbon avec du borax, opération pendant laquelle le métal est très peu oxydé.

Il devient ainsi plus fusible, acquiert plus de brillant et se trouve tellement dépouillé de charbon qu'il ne laisse pas de poudre noire quand on le dissout dans les acides. Il est probable que le métal ainsi préparé renferme une certaine quantité de borure de manganèse.

3° Henri Sainte-Claire Deville a modifié ce procédé en employant le dispositif que nous avons décrit à propos de la préparation, du chrome et que nous allons rappeler en quelques lignes. Pour cette préparation on place sur une forge portative, munie d'un bon soufflet, un cylindre en terre réfractaire de 12 centimètres de diamètre intérieur. Dans le fond du cylindre est encastrée une grille percée de petites ouvertures qui ferme la cavité hémisphérique de la forge. Au milieu de cette grille on place un creuset en chaux non hydraulique, à parois épaisses, et dans l'intérieur de ce creuset, un autre contenant la matière à fondre. Le creuset extérieur est destiné à protéger le petit creuset contre l'action de la scorie formée dans la combustion du charbon (fig. 1).

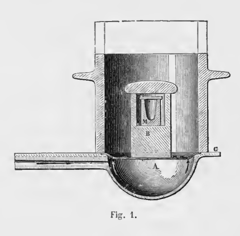


Fig. 1.

Le double creuset est d'abord chauffé avec du charbon de bois, très lentement, pour ne pas fendiller la chaux. Lorsqu'il a été amené au rouge, on remplit le manchon d'escarbilles bien dépouillées de mâchefer, et l'on active la combustion au moyen du soufflet de la forge.

L'échauffement maximum se produit à 2 ou 3 centimètres de la grille et se maintient jusqu'à une hauteur de 7 à 8 centimètres ; c'est par conséquent dans cette zone que doit se trouver la matière à fondre. Une heure de chauffe suffit pour amener à l'état liquide toutes les matières qui ne sont pas plus réfractaires que le platine ou le quartz. Si l'on remplace les escarbilles par du charbon de cornue, on obtient une température plus élevée, mais il est prudent, dans ce cas, de recouvrir la grille de morceaux de chaux grossièrement concassés si l'on veut éviter sa fusion.

Voici maintenant les précautions à prendre pour obtenir du manganèse pur. On prend du bioxyde de manganèse ordinaire, on le mélange avec la moitié de son poids de sel ammoniac et l'on chauffe au rouge. On dissout dans l'eau

et la solution souvent incolore qu'on obtient ainsi est mélangée avec un excès d'acide nitrique, puis amenée à sec dans une capsule de porcelaine; le résidu est chauffé à 200° environ dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le peroxyde de manganèse ainsi reproduit est pulvérisé, mis en digestion prolongée et à chaud avec de l'acide nitrique, enfin lavé; il est alors parfaitement pur. On le réduit par la chaleur à l'état d'oxyde rouge bien calciné qu'on mêle avec du charbon de sucre, en quantité un peu moindre que ce qui est nécessaire à la réduction du métal. Le tout est introduit dans le petit creuset de chaux dont nous avons parlé plus haut et l'on chauffe avec les précautions indiquées. On trouve le métal réuni en un seul culot et entouré d'une matière rouge violacé cristalline qui est peut-être un spinelle de manganèse à base de chaux Mn^2O^3,CaO.

Le manganèse ainsi obtenu est pur. Le plus souvent il ne contient pas de charbon, puisqu'il a été fondu en présence d'un excès d'oxyde, ou il n'en renferme que des traces. Il a un reflet rose comme le bismuth et il se casse aussi facilement que ce métal, quoique étant fort dur; sa poussière décompose l'eau à une température à peine supérieure à la température ordinaire. (H. Sainte-Claire-Deville. Mémoire sur la production des températures très élevées. *Annales de chimie et de physique* [5e série], t. XLVI, p. 182. 1856).

4° Brunner a obtenu le manganèse en réduisant le fluorure de manganèse par le sodium. Deux parties de fluorure de manganèse bien sec et une partie de sodium en fragments aplatis sont introduites, en couches minces alternatives, dans un creuset de Hesse. Le mélange bien comprimé est recouvert de chlorure de sodium, puis d'une couche de spath fluor pour empêcher les projections. Le creuset muni de son couvercle est ensuite chauffé dans un fourneau à vent, d'abord légèrement, puis jusqu'au rouge clair, lorsque le sifflement qui se produit permet de reconnaître que la réaction a commencé à s'opérer : après une calcination d'un quart d'heure, on laisse refroidir en ayant soin de fermer toutes les ouvertures du fourneau. On trouve le plus souvent, au fond du creuset, un culot métallique dont le poids correspond environ à la moitié du rendement théorique. Si le manganèse n'est pas bien rassemblé, on le réduit en fragments dans un mortier d'acier et on le fait fondre à nouveau sous une couche de chlorure de potassium ou de sodium mélangé d'un dixième de nitrate de potasse (*Poggendorff's Annalen*, t. CI, p. 264).

Dans le procédé de Brunner, on remplace parfois le fluorure de manganèse par un mélange formé de parties égales de chlorure de manganèse et de spath fluor. Ces matières sont d'abord fondues, puis pulvérisées et traitées par le sodium comme précédemment.

Le métal de Brunner est très dur, ne se ternit pas à l'air et peut prendre un poli aussi beau que celui de l'acier. Il n'est presque pas attaqué par l'eau froide, très peu altérable par les acides, enfin il fond aussi facilement que la fonte de fer. Ces propriétés différentes de celles du manganèse de Deville tiennent à ce que le métal préparé par Brunner contient des quantités variables de silicium. Wœhler a démontré qu'il pouvait en renfermer de 0.6 à 6.4 %.

5° En faisant réagir la vapeur de sodium sur la vapeur de chlorure de manganèse, M. Fremy a pu préparer des échantillons de manganèse cristallisé (Fremy, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLIV, p. 632, 1857).

Cette décomposition se fait dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz hydrogène et renfermant deux nacelles, l'une qui contient du sodium et l'autre du chlorure de manganèse. L'appareil est chauffé au rouge; sous l'influence du chlorure alcalin qui prend naissance dans la réaction, ou grâce à l'action des vapeurs de sodium sur le chlorure de manganèse, le métal se dépose à l'état cristallisé.

6° Le manganèse a été obtenu par Bunsen en décomposant par la pile une solution de chlorure de manganèse. Voici comment l'expérience doit être disposée: Un creuset de charbon rempli d'acide chlorhydrique forme le pôle positif de la pile ; il est placé dans un creuset de porcelaine que l'on chauffe au bain-marie. Au centre du creuset de charbon on place un petit vase poreux destiné à recevoir le chlorure à décomposer ; on y plonge une lame de platine étroite qui forme le pôle négatif. Grâce à cette disposition, on voit que le courant électrique rayonne de toute la surface intérieure du creuset de charbon vers la surface très peu étendue de la lame ou du fil de platine. En se concentrant ainsi vers cette dernière surface, il y acquiert une grande densité. Dans ces conditions le manganèse et beaucoup d'autres métaux se déposent avec la plus grande facilité des solutions aqueuses de leurs chlorures. On peut obtenir ainsi du manganèse métallique en plaques de plus de 100 millimètres carrés, friables et brillantes d'un côté. Ce métal s'oxyde à l'air humide presque aussi facilement que le potassium. En diminuant l'intensité du courant on obtient de l'oxyde manganoso-manganique noir, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en fournissant une liqueur d'un brun noir. (Sur la préparation du chrome et de quelques autres métaux par M. Bunsen. *Poggendorff's Annalen*, t. XCI, p. 619.)

7° On peut encore obtenir le manganèse métallique par la distillation de son amalgame dans un courant d'hydrogène. Giles (*Philos. Magaz.* (4), t. XXIV, p. 328) et Roussin (*Bull. Soc. chim. de Paris*, t. VI, p. 93, 1866) ont employé l'un et l'autre l'amalgame de manganèse préparé par le procédé indiqué par Schœnbein, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution de chlorure de manganèse. On peut toujours craindre, dans cette préparation, qu'un léger excès de sodium ne reste mélangé à l'amalgame de manganèse et ne vienne ensuite, après la dissolution, modifier quelques-unes des propriétés du métal obtenu.

M. Moissan est parti de l'amalgame de manganèse obtenu par voie électrolytique en décomposant par la pile une solution concentrée de protochlorure de manganèse en présence d'une électrode négative en mercure. En employant un courant produit par vingt éléments Bunsen, on obtient des aiguilles d'un amalgame de manganèse cristallisé, qui, séparées du mercure qui les mouille, renferment environ 4 p. % de manganèse.

En distillant cet amalgame dans un courant d'hydrogène bien pur, à la

température d'ébullition du soufre (440°), il reste dans la nacelle une masse légère, très poreuse, se réduisant en poudre sous le doigt, d'une couleur gris noirâtre : c'est du manganèse pulvérulent. La propriété caractéristique de ce corps est d'être très facilement oxydable.

Si l'on place au fond d'un tube à essai une petite quantité du métal ainsi obtenu, et que l'on fasse couler sur la paroi quelques gouttes d'acide azotique monohydraté, la chaleur développée par la réaction est très vive ; le manganèse devient incandescent. Quelques parcelles de ce manganèse projetées dans une flamme brûlent en donnant comme le fer de brillantes étincelles. Il en est de même si on laisse tomber une pincée de cette poudre sur du chlorate de potasse en fusion. On voit les petits morceaux de métal courir à la surface du liquide et brûler avec beaucoup d'éclat.

Ce métal, chauffé très légèrement dans un courant de chlore ou de perchlorure de phosphore, devient incandescent et se transforme en protochlorure MnCl. Le manganèse provenant de la distillation de son amalgame décompose lentement l'eau à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100°. A cause de cette propriété, il est même difficile de le conserver à l'air. La moindre humidité l'oxyde et l'on ne retrouve souvent dans les flacons qui le contiennent que de l'oxyde rouge Mn^3O^4.

En distillant cet amalgame dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène et en ayant soin de ne dépasser que très peu la température d'ébullition du mercure, on obtient une poudre d'un gris noir qui devient incandescente au contact de l'air. C'est du manganèse pyrophorique. (Sur les oxydes métalliques de la famille du fer, par M. H. Moissan. *Annales de physique et de chimie* (5e série, t. XXI, p. 231.)

ÉQUIVALENT DU MANGANÈSE

L'équivalent du manganèse a été déterminé par Berzelius de la façon suivante : Du chlorure de manganèse a été chauffé dans un courant de gaz acide chlorhydrique jusqu'à fusion complète, de façon à l'obtenir parfaitement anhydre. On en détermine le poids, on le dissout dans l'eau et la solution est précipitée par l'azotate d'argent. Le poids du chlorure d'argent est pris avec toutes les précautions que comporte ce genre de recherches, et dans deux déterminations comparables, Berzelius a obtenu les chiffres suivants :

Chlorure de manganèse.	Chlorure d'argent.
4,20775	9,575
3,063	6,96912

On trouve ainsi comme équivalent du manganèse par rapport à l'oxygène les chiffres 344,631 et 344,736, dont Berzelius a pris la moyenne, 344,684.

Si l'on prend l'équivalent par rapport à l'hydrogène, on trouve d'après ces recherches :

$$E = \frac{344,684}{12,5} = 27,568.$$

Dumas, dans ses recherches sur les équivalents, est arrivé à un chiffre très voisin de celui trouvé par Berzélius. Les résultats de de Haner furent identiques. Schneider seul indiqua un nombre un peu plus faible, 27.

M. Marignac a repris récemment la détermination de l'équivalent du manganèse (Sur le poids atomique du manganèse, *Bull. Soc. ch.*, t. XLII, p. 546) et a opéré de la façon suivante : L'oxyde rouge Mn^3O^4, préparé par la calcination de l'oxalate manganeux à l'air, a été d'abord réduit dans un courant d'hydrogène pur, puis une quantité pesée de l'oxyde manganeux ainsi obtenu a été transformée en sulfate anhydre dont on a déterminé le poids. L'oxyde manganeux retenant une trace d'oxyde manganique, les résultats donnent une limite supérieure pour l'équivalent ou le poids atomique du manganèse. En tenant compte dans le calcul de cette petite quantité d'oxyde manganique, on trouve au contraire un nombre qui représente une limite inférieure. Ces deux résultats ne diffèrent d'ailleurs que peu, comme le montrent les nombres suivants, qui représentent chacun la moyenne de quatre expériences :

$$Mn = 55,12 \text{ et } 55,02, \text{ en moyenne } 55,07.$$

Le nombre obtenu par M. Mariguac coïncide donc avec les déterminations de Berzelius et de Dumas.

DIFFUSION DU MANGANÈSE DANS LA NATURE

Le manganèse est très répandu dans la nature ; Fourcroy et Vauquelin avaient indiqué sa présence dans les os et l'on savait depuis longtemps que les cendres de quelques végétaux en renfermaient une petite quantité. M. Chevreul en avait trouvé des traces dans le suint des moutons.

M. Leclerc (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXV, p. 1209, 1872) a indiqué la teneur en manganèse des cendres de quelques végétaux et des sols qui les ont produits. Voici ses résultats :

	POUR 100 GR. DE TERRE	Mn^2O^3 grammes	POUR 100 GR. DE CENDRES	Mn^2O^3 grammes
Grès vosgien	Sol du sapin	0,037	Sapin	4,507
	— du chêne	0,186	Chêne	1,488
	— du hêtre	0,110	Hêtre	5,507
Marnes irisées	Forêt de Parroy (Meurthe-et-Moselle)	0,175	Charme	7,457
			Tilleul	3,744
			Saule	0,574
			Bouleau	2,981
			Érable	0,583
			Orme	0,142
			Tremble	0,632
			Prunier	0,121
Terrain crétacé	Aï (Marne)	0,111	Vigne tige	0,191
			— racine	0,130
			Raisin (marcs)	0,070
Alluvions	Toulouse	0,078	Buis	0,061

		POUR 100 GR. DE TERRE Mn^2O^3 grammes	POUR 100 GR. DE CENDRES	Mn^2O^3 grammes
Terrain crétacé. .	Bas. du cellier (stérile) . .	0,236	Pin maritime mal venant. . . .	0,021
	Bas. du cellier.	0,276	Pin maritime bien venant. . . .	0,525
	Quatre arpents.	0,276		
Lias	Nancy.	»	Tabac.	0,181

GRAINS

100 grammes contiennent :	Mn^2O^3
Blé Galland.	0gr0115
Orge Chevallier	0,0056
Jarosse d'Auvergne.	0,0037
Maïs Quarantain	0,0020
Riz.	0,0010
Sons de riz.	0,0000

Quelques expérimentateurs avaient aussi recherché le manganèse dans le sang ; leurs résultats étaient peu concordants. M. Riche a repris l'étude de cette question et dosé le manganèse et le fer dans un certain nombre d'échantillons. Nous décrirons à la fin de cet article la méthode électrolytique employée dans ces recherches ; nous indiquons seulement, ici, quelques-uns des résultats obtenus par M. Riche :

SANG DE MOUTON

	I	II	III
Poids employé :	500 gr.	750 gr.	1410 gr.
Fe^2O^3 par kilogramme.	0,675	0,602	0,479
Mn^3O^4 par kilogramme.	0,0025	0,001	0,005

SANG DE PORC

Poids employé : 1235 grammes.

Fe^2O^3 par kilogramme.	0,667
Mn^3O^4 par kilogramme.	0,00015

SANG DE CHEVAL

Poids employé : 1375 grammes.

Fe^3O^3 par kilogramme..	0,476
Mn^2O^4 par kilogramme..	0,0015

Enfin dans le sang d'une femme de quarante ans M. Riche n'a trouvé que des traces de manganèse, dans celui d'une femme de cinquante ans environ il a obtenu 2 milligrammes par kilogramme ; ces analyses étant faites sur des échantillons de 250 grammes.

Dans d'intéressantes recherches, publiées aux Comptes rendus de l'Académie des sciences en 1884, M. Maumené a repris cette question de la diffusion du manganèse ; il est arrivé aux résultats suivants : Le blé ne renferme pas moins de $\frac{1}{5000}$ à $\frac{1}{15000}$ de manganèse métallique. Nous avons trouvé le premier nombre dans un mélange de Sologne, de Brie, d'Annonay et d'Odessa, le second dans un blé de Chasselay (Rhône).

Le seigle, le riz de diverses provenances, l'orge, le blé noir (sarrasin) contiennent beaucoup de manganèse.

On en trouve : dans la pomme de terre très peu ; dans la betterave, beaucoup ; dans la carotte, à peu près autant ; dans les lentilles, les pois, les asperges (plus dans la partie verte que dans la blanche), dans l'oseille, beaucoup ; dans la chicorée sauvage, plus encore ; dans la laitue, un peu moins ; dans le persil, beaucoup ; dans les fruits pommes de reinette (pelure, parenchyme, pépins), dans le raisin, où il faut distinguer la pulpe et les pépins ; ceux-ci n'en contiennent que des traces infiniment petites. Les feuilles de vigne nouvelles sont assez riches.

La proportion de manganèse devient très grande dans le cacao (Caraque, Para, Guayaquil, Martinique), encore plus dans les cafés. Le thé est le végétal qui nous en a offert le plus. Dans les 50 à 60 grammes de cendres laissées par 1 kilogramme, on rencontre en moyenne 5^{g},5 de manganèse métallique.

Il existe des végétaux dans lesquels on ne trouve pas de manganèse ; les uns sont sans caractères chimiques extraordinaires, tels que : oranges, citrons, etc. ; les autres contiennent des composés sulfhydriques ou sulfocyandriques : ail, oignon, etc.... Le tabac et le quinquina gris (Huanuco) en contiennent aussi beaucoup.

De l'ensemble de ses recherches M. Maumené conclut que le manganèse se rencontre dans un très grand nombre de végétaux, qu'on n'en trouve que de très petites quantités dans le sang et dans les organes des animaux, ce qui d'après lui tiendrait à ce que le métal serait éliminé rapidement avec les substances inutiles à la digestion. Le manganèse, d'après M. Maumené, jouerait donc un rôle tout autre que celui du fer ; ce serait un véritable poison ou du moins une substance à laquelle on ne saurait attribuer d'action utile. (Sur l'existence du manganèse dans les animaux et les plantes et sur son rôle dans la vie animale, par M. Maumené : *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1417.)

Dans le règne minéral le manganèse se trouve très souvent associé au fer ou à d'autres métaux. Sans compter les minerais de manganèse qui sont nombreux et assez répandus, ce métal se rencontre quelquefois à l'état d'une mince couche noire de bioxyde recouvrant les galets ou les roches. Les granites de l'Orénoque, les syénites des bords de la mer Rouge, les roches cristallines du Congo, les assises calcaires ou dolomitiques des sources thermales, certaines concrétions formées dans les profondeurs de l'Océan, présentent ainsi un enduit de bioxyde de manganèse qui recouvre leur surface. M. Boussingault attribue la

formation de cette gaine de bioxyde à la décomposition du bicarbonate de manganèse contenu dans les eaux qui baignaient ces roches. On sait que certaines sources contiennent en effet une notable quantité de manganèse. Voici ce que rapporte M. Boussingault à ce sujet. « Bergmann est, je crois, le premier qui ait signalé la présence du carbonate de manganèse dans les eaux minérales ; plus tard, Berzélius en a rencontré dans les bains chauds de Carlsbad. Dans 1000 parties d'eau il a trouvé :

	Carbonate de manganèse.
Source de Trinkquelle	0,007
— de Badelquelle	0,007
— de Schiersanerling	0,003

Les sources chaudes de Carlsbad, dont la température est de 50 à 74 degrés, déposent des concrétions calcaires fibreuses en couche de 1 à 2 pieds d'épaisseur d'un blanc d'albâtre, sillonnées de bandes brunes portant sur quelques points une substance noire, luisante.

M. Tresch a aussi indiqué le manganèse dans l'eau de Buxton.

Dans les Andes j'ai rencontré une source contenant ce métal en proportions relativement fortes et formant des dépôts rappelant, par l'enduit noir qui les couvre, ce qu'on voit sur les granites des cataractes de l'Orénoque : c'est dans la province de Popayan, près du village de Combalo, à la base du volcan actif de Puracé. La source de Coconuco est dans un site des plus pittoresques à l'altitude de 2,500 mètres, dominant les vallées brûlantes de Canca. On aperçoit les neiges éternelles de Puracé et du Huila. L'eau sort avec impétuosité et en très grande abondance d'un amas de blocs de trachyte émettant du gaz acide carbonique et du gaz sulfhydrique en telle quantité qu'elle semble être en pleine ébullition ; sa température est de 73 degrés. L'amas de roches d'où surgit la source est cimenté et recouvert par une masse calcaire dont l'intérieur est blanc, translucide, ayant sur certains points une structure fibreuse; mais ce que présente de curieux cette concrétion, c'est que sa surface est noire, luisante, à reflets métalliques.

Si l'on en chauffe au chalumeau un fragment pris à l'intérieur de la masse, il devient noir.

L'eau thermale refroidie n'a plus d'odeur hépatique ; après une ébullition expulsant le gaz acide carbonique, il se dépose un faible précipité de carbonate de chaux et de carbonate de manganèse, qui prend une teinte brune par l'exposition à l'air.

Un litre d'eau de Coconuco, analysée dans le village indien de Puracé, a donné, abstraction faite des gaz que je ne pouvais pas recueillir :

Sulfate de soude.	$5^{gr},89$
Chlorure de sodium	2 , 75
Bicarbonate de soude.	0 , 69
Carbonate de chaux . . . . Carbonate de manganèse	0 , 10
Silice	traces
	7 , 43

Cette composition et le dépôt résultant de l'expulsion de l'acide carbonique expliquent l'origine de l'abondante concrétion recouvrant les roches et dans laquelle j'ai dosé :

Carbonate de chaux.	74,2
Carbonate de manganèse	21,0
Carbonate de magnésie.	4,0
Sulfate de soude et chlorure de sodium.	1,0
	100,2

C'est une véritable dolomie où le carbonate de manganèse remplace le carbonate de magnésie; quant à la pellicule noire, luisante, à reflets métalliques, étendue à la surface de la concrétion, elle est due, à n'en pas douter, à la suroxydation du carbonate de protoxyde de manganèse par son contact avec l'air. On sait, en effet, que dans certaines conditions ce carbonate est décomposé en présence de l'oxygène, son oxyde blanc devenant un oxyde noir.

On ne saurait nier, je crois, l'analogie existant entre la coloration de l'extérieur de la concrétion dolomitique et celle des granites des cataractes de l'Orénoque. Dans les deux cas, c'est une oxydation superficielle. C'est pourquoi, à Coconuco, le carbonate de manganèse n'est pas altéré dans l'intérieur du dépôt de dolomie.

L'eau des rivières renferme souvent des traces de manganèse qu'on décèle par l'action de la pile, ce métal se déposant à l'état de bioxyde sur le pôle positif; une teinte brune recouvre alors l'électrode de platine. C'est ce qui a lieu avec des eaux de source sortant du grès rouge, du grès bigarré et dans les eaux du Rhin.

La mer contient aussi du manganèse. On a eu l'occasion de le constater en examinant de la magnésie obtenue par un ingénieux procédé imaginé par M. Schlœsing, consistant dans le traitement de l'eau salée par la chaux. Ajoutons que M. Dieulafait en a trouvé en quantité notable dans les cendres des fucus, varechs, sargasses, etc..., et que la présence de ce métal vient d'être mise en évidence par les belles recherches sur la constitution du fond des mers entreprises par les naturalistes anglais. Voici ce que rapporte sur ce sujet M. Laugel, qui a résumé les découvertes scientifiques de l'expédition du *Challenger*. On a signalé avec les dépôts d'argile, trouvés surtout aux environs des grands centres volcaniques tels que les Açores et les Philippines, des dépôts très singuliers de bioxyde de manganèse, qui parfois incrustent des coraux, mais qui

forment d'ordinaire des concrétions et des nodules de grandeur très variable, renfermant parfois à leur centre des débris organiques, dents de poissons ou autres. Un des observateurs du *Challenger*, lord George Campbell, écrit à ce sujet dans ses notes : « Dans certaines régions, tout le fond et tous les objets du fond semblent recouverts et imprégnés de cette substance. Des dents de poisson de toutes grandeurs se trouvent fréquemment et sont enveloppées de manganèse en couches concentriques qui ont jusqu'à un pied d'épaisseur. On a trouvé comme noyaux de ces nodules des éponges siliceuses, des débris de pierre ponce, des radiolaires, des globigérines, des morceaux d'argile, etc... Ces dents de poisson sont toutes des dents fossiles, les mêmes qui se trouvent fréquemment dans le terrain tertiaire, particulièrement dans les dépôts suisses miocènes. » (Sur l'apparition du manganèse à la surface des roches, par M. Boussingault, *Annales de chimie et de physique* (5e série), t. XXVII, p. 289, et Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillères, par M. Boussingault, *même recueil*, t. II, p. 76.)

Cette décomposition du carbonate de manganèse en solution dans l'eau de mer, à laquelle M. Boussingault attribue la formation de ce bioxyde de manganèse, est, du reste, conforme aux expériences de thermochimie de M. Berthelot.

La combinaison du protoxyde de manganèse avec l'acide carbonique, pour former le carbonate neutre, dégage :

$$CO^2 \text{ dissous} + MnO^2 = CO^2,MnO \text{ précipité} + 6^{Cal.},8;$$

son union avec l'oxygène libre pour former du bioxyde :

$$MnO + O = MnO^2 \; .... \; + 10,7.$$

Le déplacement de l'acide carbonique par l'oxygène était à prévoir, puisque :

$$CO^2,MnO + O = MnO^2 + CO^2 \text{ dis.}, + 3^{Cal.},9, \; CO^2 \text{ gaz}, + 1,1.$$

(Sur la formation naturelle du bioxyde de manganèse et sur quelques réactions des peroxydes, par M. Berthelot. *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXX, p. 545.)

Enfin M. Dieulafait a démontré que les dépôts crayeux de la période secondaire étaient exceptionnellement riches en manganèse. Cinquante-six échantillons de craie empruntés au bassin de Paris, cent vingt échantillons provenant de l'Angleterre, ont tous présenté les réactions spectrales indiquant la présence du manganèse. Les marbres de Carrare, de Paros, des Pyrénées renferment aussi du manganèse ; plus de mille échantillons de *marbres cipolins* étudiés par ce savant, ont présenté des réactions identiques. Dans tous ces échantillons, pour faire apparaître soit le spectre, soit les réactions caractéristiques du manganèse, il n'a pas été nécessaire d'employer plus de $0^{gr},5$ de roche ; dans plus de la moitié des cas, quelques centigrammes ont été suffisants. (Dieulafait, Existence du manganèse dans les marbres bleus de Carrare, de Paros et des

Pyrénées : *Comptes reudus de l'Académie des sciences*, t. XCVIII, p. 589. Marbres cipolins de la formation primordiale. *Même recueil*, t. XCVIII, p. 654.)

Il est probable d'ailleurs qu'en appliquant aux produits naturels la méthode si sensible découverte par M. Lecoq de Boisbaudran (voir Sulfate de manganèse) pour déceler des traces de manganèse, ce métal se trouvera aussi répandu que le fer, bien qu'en quantités moindres le plus souvent. (Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence des composés du manganèse soumis à l'effluve électrique dans le vide. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CIII, p. 468.)

COMBINAISONS DU MANGANÈSE
AVEC LES MÉTAUX

Le manganèse peut s'allier avec facilité à l'or, à l'argent, à l'étain, au cuivre, à l'aluminium, au fer et au mercure. Quelques-uns de ces composés ont des applications très importantes et l'étude de l'influence du manganèse dans un certain nombre d'alliages mériterait d'être reprise avec soin et fournirait peut-être des résultats intéressants.

ALLIAGES DE MANGANÈSE ET D'ALUMINIUM

En fondant un mélange de 10 grammes de chlorure de manganèse anhydre. 15 grammes d'aluminium et 30 grammes de chlorure de potassium et de sodium, on obtient un culot métallique qui est ensuite traité par l'acide chlorhydrique. Il reste une poudre cristalline se présentant au microscope sous l'aspect de prismes à base carrée et qui est un alliage de manganèse et d'aluminium répondant à la formule $Mn^2 Al^6$. Sa densité est égale à 3,4 ; les acides chlorhydrique et azotique le dissolvent à l'ébullition. En présence d'une solution alcaline, cet alliage perd de l'aluminium (Wœhler et Michel, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXV, p. 102.)

M. Terreil a mentionné l'existence d'un alliage de formule Mn^3Al rayant le verre, présentant la cassure de l'étain amalgamé et qui a été préparé en chauffant fortement un mélange d'aluminium et de chlorure de manganèse (*Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 289.)

ALLIAGES CE MANGANÈSE ET DE CHROME

Bachmann a préparé un alliage de manganèse et de chrome en réduisant au creuset brasqué à très haute température un mélange d'oxyde de chrome et de carbonate de manganèse. On obtient ainsi un alliage très dur, inaltérable à l'air, pouvant prendre un beau brillant et qui n'est attaqué que lentement par l'eau régale à l'ébullition.

ALLIAGES DE MANGANÈSE ET DE FER [1]

L'industrie des alliages de manganèse et de fer vient de se créer et déjà elle

1. Nous reproduisons dans le cours de ce chapitre la plus grande partie d'un important et

répond à tous les besoins de la sidérurgie. Nous avons fait remarquer dans les Généralités combien il était curieux de voir cette fabrication devenir industrielle en quelques années et fournir en grande quantité, un métal qui n'avait été préparé jusque-là par les chimistes qu'avec difficulté et conservé précieusement dans les collections de laboratoire.

Le métal ainsi obtenu n'est pas pur; il contient du silicium, du carbone et parfois beaucoup de fer. Le manganèse s'y trouve au maximum dans le rapport de 80 %. Cependant certains échantillons s'élèvent à 85, à 87, 40 %; on peut bien dire dans ce cas que l'on obtient du manganèse impur renfermant une petite quantité de corps étrangers. Nous verrons d'ailleurs que l'industrie ne recherche pas ces taux élevés et que le ferromanganèse à 80 % suffit très bien à la fabrication des aciers.

Depuis plus d'un siècle, il existait en Allemagne, dans le pays de Siegen, une industrie spéciale, celle des fontes manganésées ou *spiegeleisen*. Ces fontes, qui renfermaient jusqu'à 8 et 10 % de manganèse, s'obtenaient au haut fourneau, en traitant un mélange de carbonate de fer et de manganèse grillés. On avait essayé, plusieurs fois, d'augmenter la teneur en manganèse de ces fontes, en ajoutant au lit de fusion des minerais de manganèse des environs, notamment ceux de Giessen, qui renferment, à l'état de peroxyde, jusqu'à 50 % de manganèse métallique. Ces essais n'avaient servi qu'à faire passer dans le laitier la plus grande partie de l'excès de manganèse ajouté; il semblait donc que pour produire la réduction du manganèse il fallait que l'oxyde de manganèse fût mélangé intimement avec du minerai de fer.

En dehors de cette fabrication de *spiegeleisen*, le premier essai de fabrication et d'emploi industriel du manganèse métallique remonte à 1839. M. Marshal Heath, qui était employé de la Compagnie des Indes, avait été frappé du rôle important que semblait jouer la fonte manganésée dans la fabrication de l'acier damassé qui porte le nom de Wootz et qui s'obtient dans l'Inde par la fusion d'un mélange de fer et de charbon dans des creusets de terre réfractaire. Il considéra, comme de la plus grande importance, d'introduire le manganèse dans l'industrie de l'acier. Voulant se livrer à ses essais, il quitta la position qu'il avait dans l'administration de la Compagnie et vint en Angleterre; après quelques voyages, il se fixa à Sheffield et vendit aux fabricants de cette ville du manganèse métallique. C'était, plus vraisemblablement, du ferromanganèse à très haute teneur, qu'il fabriquait au creuset par la réduction de l'oxyde de manganèse avec du charbon de bois, et qui se présentait sous la forme de fines grenailles, probablement parce que la température était insuffisante pour agglomérer le produit en une seule masse. Les fondeurs d'acier trouvèrent des avantages à cette addition de manganèse métallique. Mais, ayant observé que le résultat était le même en mettant dans le creuset un mélange d'oxyde de manganèse et de charbon en place des petits paquets de manganèse métallique que

curieux article de M. Pourcel publié par le *Génie civil* dans ses numéros des 2, 9 et 23 mai 1885. Nous avons aussi fait des emprunts à l'article Métallurgie du manganèse inséré par M. F. Gautier dans le dictionnaire de Lamy. Enfin nous citons les recherches de MM. Troost et Hautefeuille, celles de M. Jordan, et nous adressons tous nos remerciements à M. Osmond pour les renseignements techniques qu'il a bien voulu nous indiquer sur ce sujet.

Marshall Heath leur vendait fort cher, ils tournèrent le brevet et refusèrent de se servir de sa *drogue;* le malheureux inventeur fut ruiné par les procès qu'il eut à subir pour soutenir les droits de sa patente du 5 avril 1839 contre ses ingrats compatriotes. (F. Gautier.)

Ces premiers essais rappelés, nous ne pouvons faire mieux maintenant que de citer l'article de M. Pourcel, ancien ingénieur de Terrenoire, qui a dirigé pendant de longues années cette fabrication des alliages de manganèse.

Définition. — On est convenu d'appeler ferromanganèse la fonte de fer renfermant une proportion de ce métal supérieure à 25 %. Au dessous de 25 % de manganèse, la fonte manganésée conserve le nom commercial de spiegel, et de petit spiegel quand la proportion de manganèse descend à 5 ou 7 %. Dans quelques usines anglaises (à *Barrow-in-Furness*, entre autres), on ne classe même parmi les ferromanganèses que les fontes renfermant 40 % de manganèse et au-dessus; mais ce sont là des classifications de pure fantaisie, tandis que le premier mode de classement repose sur ce fait : que les propriétés magnétiques du fer se trouvent complètement annihilées dans la fonte par la présence du manganèse dans la proportion de 24 à 25 %. Ainsi le spiegel riche à 24 % de manganèse, réduit en poudre, s'attache encore à l'aimant, tandis qu'à la teneur de 25 à 26 % de manganèse, l'aimant ne l'attire plus.

Voilà un point de démarcation entre le spiegel et le ferromanganèse, nettement accusé par un fait plus palpable que ne saurait l'être aucun indice fourni par la cristallisation. En effet, la cassure lamelleuse, à grandes lames, blanche et très éclatante des spiegels, ne se modifie que par nuances graduelles entre les teneurs de 25 à 50 % en manganèse ; et ce n'est guère avant 50 % qu'elle arrive à présenter franchement la cristallisation baxillaire ou la texture grenue, amorphe, qui s'accusent de plus en plus à mesure que la teneur en manganèse augmente.

Historique de la fabrication. — La fabrication du ferromanganèse à toutes les teneurs, qui se chiffre aujourd'hui par des milliers de tonnes, a des origines toutes récentes, plus scientifiques sans doute, mais plus modestes, à coup sûr, au point de vue industriel, que celles de la fonte de fer aux temps historiques.

C'est à raison de quelques kilogrammes par jour qu'on a commencé à Bonn en 1866, à produire au creuset les alliages à la teneur de 70 à 80 % de manganèse, les seuls qui soient susceptibles de donner un résultat vraiment pratique dans la fabrication de l'acier doux. Le docteur Prieger, de Bonn, en démontrant la possibilité d'allier le manganèse à ces hautes proportions, a inauguré la métallurgie du manganèse. Il doit être considéré comme un novateur, bien plus que M. W. Henderson, de Glasgow, qui depuis 1863 fabriquait sur sole (au four à gaz, à régénérateurs Siemens) des spiegels riches de 20 à 25 % de manganèse.

Le brevet pris en France par M. W. Henderson, à la date du 14 août 1863, est d'une lecture peu instructive sous le rapport de la fabrication de la fonte riche en manganèse. Le nom de ferromanganèse n'y figure pas. L'industriel qui l'eût appliqué à la lettre, en usant de tous les mélanges indiqués minutieu-

sement par M. W. Henderson, eût éprouvé bien des déceptions. En effet, le brevet ne fait pas mention du dispositif essentiel, qui a permis d'obtenir au four Siemens, d'une façon industrielle, les alliages riches en manganèse : la sole en carbone. Or, dans ce qu'on a appelé le procédé Henderson, une seule chose mérite d'être mentionnée : c'est l'emploi des briques en carbone, coke ou graphite de cornue comme revêtement intérieur du four.

Le docteur Prieger, de Bonn, fondait ses mélanges dans des creusets en graphite, chauffés dans un four à acier à tirage naturel. Le chimiste écossais réalisait les conditions du creuset en graphite en donnant au four à sole un laboratoire construit avec des briques faites en carbone.

Dans les premiers mois de 1868, on installait à Terrenoire la fabrication au creuset du ferromanganèse à 80 %; l'année suivante, en mars, on transportait cette fabrication au four Martin-Siemens, où elle fut pratiquée exclusivement jusqu'en 1875; enfin, au mois d'avril 1875, après avoir pourvu deux des hauts fourneaux de l'usine d'appareils Cowper, on l'inaugurait au haut fourneau en produisant immédiatement du ferromanganèse à 62 %.

L'intérêt tout spécial que présentait pour Terrenoire la fabrication du ferromanganèse avait pris naissance dès 1865. A cette époque, M. Valton commençait à appliquer l'alliage Henderson à l'obtention du métal doux au Bessemer, et la révolution fondamentale que devait produire dans les constructions métalliques de toute sorte ce merveilleux métal qu'on appelle indistinctement aujourd'hui acier doux ou fer fondu, avait été dès lors préssentie. Aussi, quand l'alliage à 80 % de manganèse fit son apparition, un peu fortuitement et destiné à la fabrication d'objets en bronze, Terrenoire ne fut pas longtemps à s'entendre avec son inventeur.

Au mois de juin 1867, on employa pour la première fois le nouvel alliage dans une coulée Bessemer de première fusion, à raison de 20 kilogrammes jetés en morceaux dans la poche de coulée, pour un poids de trois tonnes environ de métal Bessemer. Les lingots n'eurent qu'un rochage modéré; les uns furent utilisés à l'usine, les autres furent envoyés à Fraisans, qui en fit des tôles pour son exposition, où elles figurèrent avec la mention d'origine du métal. A cette époque Terrenoire avait pu se réserver l'application du ferromanganèse à la fabrication du métal doux.

Fabrication au creuset du ferromanganèse. — Les creusets en graphite employés par M. Prieger proviennent d'une fabrique des environs de Passau; ils sont mis hors de service après une seule opération. L'oxyde de manganèse qui sert de base à la fabrication est finement pulvérisé avant d'être employé. Sa composition est la suivante :

Manganèse	58,00
Oxygène	28,00
Silice et alumine	4,50
Eau	10,00

Le four à fondre est fait pour recevoir deux creusets. Il est à tirage naturel, activé par une cheminée de 33 mètres.

Chaque creuset reçoit la charge suivante :

Oxyde de manganèse.	10 kil,00
Poussière de charbon de bois.	2 ,10
Spiegel à 9, à 10 % de manganèse.	1 ,00
	13 kil,10

Le mélange est recouvert sur une épaisseur de 5 à 8 millimètres de charbon de bois en petits fragments, et c'est sur cette couche de charbon que repose le couvercle du creuset.

On a soin de concasser le spiegel en fragments de 100 à 200 grammes et de tasser fortement la charge dans les creusets.

La fusion dure de 9 à 10 heures et consomme 250 kilogrammes de coke par four de deux creusets. Quand arrive la fin présumée de l'opération, le fondeur plonge une petite tringle en fer dans le creuset, et si la matière qui s'y attache paraît être du laitier pur, sans mélange d'oxyde, on procède à la coulée, qui se fait comme dans les fonderies d'acier. Le métal est moulé dans de petites lingotières en fonte, en solides ayant la forme de troncs de pyramide à section carrée.

Chaque creuset fournit de 4 à 5 kilogrammes de métal.

Voici les éléments du prix de revient. On coule par jour quatre creusets, qui, en admettant tout le métal réussi, donnent environ 18 kilogrammes de métal pour lesquels il a fallu employer :

40 kilog. oxyde de manganèse à 25 francs les 100 kilog. Fr.	10 »
8 kilog. charbon de bois en poudre à 18 francs les 100 kilog.	1,50
4 kilog. spiegel à 13 francs les 100 kilog.	0,52
4 creusets à 3 fr. 50 l'un, ...	14, »
500 kilog. de coke	12,50
3 ouvriers à 4 francs par jour.	12, »
Frais généraux, réparation, etc..	8, »
Total . . . . Fr.	58,52

soit 3 fr. 25 par kilogramme, c'est-à-dire 3250 francs la tonne.

Ce prix a été rarement atteint à Terrenoire, mais presque toujours dépassé et dans de fortes proportions. La moyenne de rendement de chaque creuset n'arrivait pas à 4 kilogrammes, tandis que la teneur en manganèse du métal variait de 70 à 82 %. L'utilisation du manganèse ne dépassait donc pas en moyenne 50 à 55 %; elle atteint aujourd'hui au haut fourneau 70 et même 80 %, mais exceptionnellement.

Il est à remarquer que ce procédé de fabrication, tel qu'il était pratiqué à Bonn, laissait de côté toute étude chimique de flux; la gangue du minerai, la cendre du charbon de bois et l'argile qui entre dans la composition des creusets en graphite, tout cela était considéré comme quantités négligeables. Un seul

point arrête l'attention du chimiste, c'est l'emploi du spiegel, c'est-à-dire d'un métal tout formé, comme réducteur de l'oxyde de manganèse. Le docteur Prieger ne faisait là qu'appliquer les indications si précieuses de Berthier, contenues dans son traité de la voie sèche, où se trouvent à l'état d'embryon presque tous les récents progrès de la sidérurgie. On lit en effet, page 172, IIe volume : « La présence d'un autre métal facilite à la vérité la réduction de l'oxyde de manganèse par le charbon à une haute température, en sorte que tel silicate ou borate de manganèse qui seul ne pourrait pas donner de métal, en abandonne une certaine quantité quand il se trouve en contact avec du fer, du cobalt, du nickel, etc. » Et plus loin, page 216 : « Le fer, par l'affinité qu'il a pour le manganèse, facilite la réduction des oxydes de ce métal au contact du charbon », *à fortiori* le fer carburé, et c'est ce que nous avons eu l'occasion de vérifier bien des fois au four à sole et même au haut fourneau. Ainsi, en passant des débris de spiegel dans un dosage de 82 °/₀ composé avec des oxydes riches, dans le but d'abaisser la teneur du métal obtenu à 72 °/₀ ou au-dessous même, nous avons obtenu des utilisations au haut fourneau variant entre 75 et 80 °/₀.

Procédé Henderson. — Le procédé Prieger ne pouvait d'aucune sorte devenir industriel; mais il nous fournit l'occasion d'étudier des dosages, et ce fut M. W. Henderson qui nous donna l'appareil pour les appliquer industriellement. Il serait peu intéressant de rappeler ici les mélanges imaginés par Henderson; tous étaient basés sur l'emploi des résidus de produits chimiques : *blue-billy*, chlorure de manganèse régénéré en carbonate ou oxyde hydraté, etc. Cependant le bon marché des matières premières importait peu tout d'abord; ce qui dominait la question, c'était le prix de fabrication et surtout le moyen de produire des quantités d'alliages riches capables d'alimenter une fabrication d'acier doux de quelque importance. Aussi, dès que le représentant de M. W. Henderson, après avoir monté le four de fusion, eut initié nos fondeurs à la façon de le conduire et de le réparer après chaque opération, on laissa de côté les mélanges venus de Glasgow, pour employer les oxydes naturels riches d'Allemagne et de Romanèche. Ce n'était pas en effet un alliage à 25 °/₀ que nous désirions produire, mais un ferromanganèse à 70 ou 80 °/₀. Le four de fusion était un four Martin-Siemens, à deux portes de chargement, à sole profonde et à carneaux inclinés, de façon à conduire la flamme au centre du laboratoire. Il différait peu, comme forme, du four Siemens généralement employé en Angleterre pour le *Pig and ores process;* ce qui l'en distinguait, c'étaient les nouveaux matériaux en carbone employés pour la garniture intérieure du four à fusion.

Le carbone employé était du graphite provenant de cornues à gaz et ne renfermant pas plus de 1 à 2 °/₀ de cendres. Réduit en poudre fine comme du grain de mil, on en faisait une espèce de mortier en le mélangeant avec 10 °/₀ de son poids de goudron bien exempt d'eau ammoniacale. Le mélange se faisait à la manière dont on prépare le mortier de chaux et de sable, sur une aire formée de plaques de fonte et chauffée aux environs de 80 à 100° c. Il en résultait une espèce de pâte noire, à texture grenue, prenant corps à la

main et se moulant parfaitement. C'était la matière première pour faire les briques et qui servait également de mortier pour les coller entre elles dans leur mise en place.

La brique de sole, de section carrée, avait 50 centimètres de côtés et 20 centimètres de hauteur. On ne fabrique pas autrement aujourd'hui qu'on ne fabriquait alors les briques en graphite dont nous avons généralisé l'emploi depuis dix ans dans la construction des soles et creusets de hauts fourneaux. On les monte à la main en tassant fortement la matière, à l'aide d'une petite dame en bois, dans des moules en fonte où elles subissent la cuisson. Le moule de fonte est fait de plusieurs pièces s'ajustant et s'emboîtant parfaitement, et, pour leur permettre de résister à la pression des gaz qui s'échappent pendant la cuisson, elles sont maintenues solidaires les unes des autres au moyen d'un système fort simple de frettes. Entre la brique et les parois du moule, toujours un peu rugueuses, on interpose des plaques de tôle.

La cuisson s'opère dans un four à voûte surbaissée, qui rappelle le four dormant à recuire les tôles, à large sole, et ne donnant pas une température au-dessus du rouge cerise. On pousse la chaleur graduellement, une fois les moules enfournés. Le goudron brûle en s'échappant des joints : les flammèches, d'abord très abondantes, deviennent de plus en plus rares, jusqu'au moment où elles disparaissent après cinq ou six heures de cuisson. On défourne après ce laps de temps ; on laisse refroidir les moules à l'air, on sort les frettes et on démoule ensuite quand la chaleur n'est plus très sensible à la main. La brique doit être sonore et présenter des angles vifs. On la travaille au ciseau et au marteau, ni plus ni moins facilement que la bonne brique réfractaire employée à la construction des hauts fourneaux.

Afin d'augmenter la prise du mortier de graphite avec les briques et de relier plus fortement celles-ci entre elles, on trace, à l'aide du ciseau et du marteau, des stries profondes de quelques millimètres sur chacune des faces de joint. Les parties du four à sole ou des hauts fourneaux construites en pisé ou même en briques et mortier de graphite doivent nécessairement subir la cuisson à l'abri de l'air. Quand on emploie directement le mortier de graphite comme pisé, on se sert pour le damer d'une dame en fer légèrement chauffée. L'emploi des moules en fonte pour la fabrication des briques en graphite ne grève leur prix de revient que de cinq à six francs par tonne.

Nous n'entrerons pas dans de plus grands détails au sujet de la construction du four Henderson : ils n'auraient qu'un intérêt rétrospectif; nous nous bornerons à dire quelques mots de la préparation de la charge et de l'opération de la fusion.

Le minerai de manganèse, réduit en poudre fine, était mélangé aussi intimement que possible avec de la chaux vive en poudre et du menu lavé de houille maréchale. La chaux ne renfermait que des traces de silice, et la houille pas plus de 3 à 5 % de cendres. Le fer était introduit à l'état de limaille de fonte ou de tournure d'acier. On bumectait légèrement ces matières avec de l'eau pendant qu'on en opérait le mélange à la pelle. La charge du four, avec du minerai renfermant 46 à 54 % de manganèse, rendait en bonne marche 280 à 300 kilogrammes de ferromanganèse à 80 % environ.

L'opération du chargement était la plus délicate et la plus pénible pour les fondeurs : elle se faisait à la pelle. Les portes de chargement demeuraient complètement ouvertes pendant toute sa durée, et comme pendant ce temps le tirage par la cheminée était supprimé, afin d'éviter tout entraînement des matières pulvérulentes, les travailleurs étaient suffoqués par la chaleur et aveuglés par la flamme fuligineuse qui s'échappait du four et que produisait la combustion partielle de la houille mélangée à la charge. Quand le four avait reçu toute sa charge, on baissait les portes et on ouvrait peu à peu les valves de gaz et d'air pendant que graduellement on donnait le tirage à la cheminée.

Ce n'était pas avant huit ou dix heures de chauffage qu'on arrivait à obtenir la chaleur blanche. Alors seulement commençait à se former un petit bain de métal, et le travail du fondeur consistait, jusqu'au moment de la coulée, à ramener au contact de ce bain, au moyen de longs ringards, les parties pâteuses collées sur les côtés de la sole. Enfin, dans le but de donner toute la fluidité possible au laitier pour qu'il ne retînt pas de grenailles de métal empâtées, on jetait sur la sole, quelques instants avant la coulée, du spath fluor en poudre : environ 10 °/₀ du poids de chaux vive entré dans le dosage.

La durée de la fusion était de quinze heures au moins, et plus souvent de dix-huit à vingt heures. La coulée, la réparation du four et son chargement réclamaient rarement moins de deux heures d'un travail délicat et fort pénible.

Tel est, rapidement décrit, et sauf quelques légères variantes, le procédé dit Henderson, comme il a été pratiqué pendant sept ans à Terrenoire. C'était assurément un grand progrès industriel sur le procédé Prieger, mais en réalité une solution très incomplète, un modeste acheminement vers la solution pratique qui a été obtenue au haut fourneau. Quelle installation de fours Siemens-Martin aurait nécessitée une production, par vingt-quatre heures, d'une douzaine de tonnes de ferro-manganèse à 80 °/₀ que donne si facilement aujourd'hui un petit haut fourneau de 100 mètres cubes à peine de capacité : le haut fourneau a fourni une fois de plus, dans cette fabrication, la preuve convaincante de sa merveilleuse supériorité sur le four à sole, comme appareil de réduction. Ainsi les frais de fabrication par tonne de ferromanganèse, qui étaient de 2000 francs, au minimum, au creuset, étaient descendus à 1400 francs, minimum également, au four Martin-Siemens ; ils ne sont aujourd'hui jamais supérieurs à 40 francs par tonne au haut fourneau. Ces chiffres se passent de commentaires.

Quant à l'utilisation du manganèse, plusieurs circonstances contribuaient à ce qu'elle fût inférieure à celle obtenue au creuset, principalement à cause des entraînements mécaniques des matières pulvérulentes pendant le chargement et presque toute la période de réduction. Lorsqu'on utilisa les oxydes de manganèse régénérés, agglomérés avant d'être chargés au four de fusion, les pertes par entraînement mécanique ne diminuèrent pas. En moyenne, la quantité de manganèse incorporée au métal atteignit rarement 50 °/₀ de la quantité entrée au four ; 45 °/₀ serait un chiffre plus exact. Si l'on examine les conditions dans lesquelles on se trouvait pour réduire un corps aussi peu réductible que l'est l'oxyde de manganèse, et pouvant remplir à la fois le rôle de base énergique et celui d'acide, on voit combien elles étaient peu favorables à cette opération. En effet, tout d'abord les agents réducteurs, c'est-à-dire le carbone et les

hydrocarbures de la houille entrant dans le dosage, étaient en excès, mais sans beaucoup d'action sur l'oxyde de manganèse, tant que la température du four n'était pas suffisamment élevée. Ainsi, en premier lieu, s'opérait la distillation de la houille, qui emportait de la chaleur du four et se faisait presque en pure perte pour la réduction. Lorsque celle-ci pouvait commencer, l'élément réducteur avait donc disparu en grande partie, tandis que la silice enfermée dans le minerai s'était déjà formée en scorie ou silicate tribasique de manganèse, désormais irréductible.

La chaux, quoique introduite en excès puisque dans le dosage on en mettait deux parties pour une de silice, ne décomposait pas le silicate de manganèse formé, même partiellement, faute de contact intime; mais quand la température du four atteignait le blanc, alors que nécessairement la flamme devenait oxydante, la chaux se combinait avec l'oxyde de manganèse pour former du manganate de chaux qui surnageait le bain de laitier à l'état de matière à demi agglomérée. Il faut encore ajouter comme une cause qui tendait beaucoup à troubler le dosage calculé, la silice qui coulait des carneaux et de la voûte du four.

Quelles que fussent les bases employées, quels que fussent leur nombre et leur quantité en excès afin d'obtenir un sous-silicate fusible avec un minimum d'oxyde de manganèse combiné, le laitier en renfermait toujours un poids au moins égal à deux fois celui de la silice.

Pour ce qui nous concerne, nous avons commencé à entrevoir la possibilité de fabriquer le ferromanganèse au haut fourneau lorsque nous avons su que la société industrielle de Carniole avait envoyé à l'exposition de Vienne, en 1873, des échantillons de ce produit, obtenu au haut fourneau en traitant un mélange de fer spathique et d'oxyde de manganèse.

« Ce ferromanganèse ne dépassait pas 30 %, dit M. Grüner dans son compte rendu de l'exposition, et cependant, ajoute-t-il, le haut fourneau qui le produit ne peut conserver cette allure sans danger que pendant quelques jours. »

Si nous avions eu alors à Terrenoire un haut fourneau fabriquant du spiegel, et surtout les appareils Cowper, qui ne fonctionnèrent, à deux hauts fourneaux seulement, que vers le milieu de 1874, nous n'aurions pas hésité à essayer de faire ce qui avait été fait dans la basse Autriche. Cependant, en 1873 et pendant les premiers mois de 1874, la compagnie de Terrenoire vendait encore au prix de 2000 francs la tonne du ferromanganèse à 40 % aux aciéries de Montluçon-Commentry ainsi qu'à Montluçon-Fourchambault. Ce produit était obtenu en ajoutant du spiegel à 10 % au dosage à 80 % vers le milieu de l'opération; on utilisait ainsi une bien plus forte proportion de manganèse entré au four.

Dès les derniers mois de l'année 1874, Saint-Louis nous fournit des spiegels à 25 %, et en décembre M. Forey, de Montluçon-Fourchambault, nous envoya du ferromanganèse à 42 % obtenu au haut fourneau. L'opération au four Martin-Siemens fut appliquée dès ce moment à l'enrichissement de ces fontes et devint plus facile et plus lucrative qu'auparavant.

PRÉPARATION DU FERROMANGANÈSE AU HAUT FOURNEAU

Cependant le haut fourneau n° 2 de l'usine ayant été mis hors feu, en février 1875, l'ordre fut donné de tout préparer pour qu'à son prochain allumage on y fît l'essai de la fabrication du ferromanganèse, en employant un minerai à gangue calcaire provenant d'une mine de Toscane.

Ce devait être un essai de fabrication de courte durée, car, d'une part, le stock de minerai manganésifère dont on disposait ne dépassait pas 700 tonnes, et d'autre part, le fourneau n° 1 devant être réparé dans le courant de l'été, on avait hâte de faire produire de la fonte Bessemer au haut fourneau n° 2. Ces circonstances, jointes à la crainte d'un risque trop grand à courir, firent que l'on n'osa pas construire la sole et le creuset entièrement en briques et pisé de graphite, qui ne fut mis à exécution que l'année suivante, en 1876. On ne fit donc faire avec ces matériaux qu'un simple revêtement intérieur mesurant 25 centimètres environ dans sa plus grande épaisseur. Pour la mise en feu, toute la partie en graphite fut préservée par une couche de terre réfractaire simplement damée.

Voici en quelques lignes le compte rendu de cet essai.

Marche du haut fourneau.— Le haut fourneau n° 2, allumé le 11 avril 1875, donne de la fonte Bessemer le 15 avril dans la journée. Il est muni de trois tuyères; le vent est donné par trois busillons de 120 millimètres de diamètre à une température de 600° C. et à 14 centimètres de pression. Dans ces conditions, en marche normale, ce haut fourneau produit de 43 à 45 tonnes de fonte Bessemer par vingt-quatre heures avec une consommation, par tonne de fonte, de 950 kilogrammes d'un coke à 15 % de cendres.

Le minerai dont on dispose permet de faire du ferromanganèse à 60 % de manganèse environ, si toutefois l'on arrive à une utilisation de 60 % de manganèse entré dans la charge. Pour tâcher d'obtenir ce résultat en tenant compte de la difficulté de réduction de l'oxyde de manganèse, on diminue la vitesse de descente des charges presque de moitié et on double la consommation de coke par tonne de fonte.

Les trois busillons ont un diamètre de 80 millimètres, la pression du vent est conservée à 14 centimètres, et la température est maintenue à 600° au moins, si l'on ne peut toutefois l'élever davantage.

Le 16 avril, à neuf heures et demie du matin, on introduit la première charge du dosage, destiné à donner du ferromanganèse à 50 %; le lendemain, 17 avril, une première coulée, faite à trois heures du matin, donne de la fonte grise; la seconde coulée, à neuf heures un quart, donne un spiegel à 21 % de manganèse; la troisième coulée, à quatre heures après midi, donne du ferromanganèse à 42 %; la quatrième coulée enfin, faite à minuit, donne du ferromanganèse à 48 %. Le 18 avril, à huit heures du matin, c'est du ferromanganèse à 50 % de manganèse que l'on coule.

Le gaz est devenu très abondant au gueulard; il a pris une teinte foncée, il

est épais et presque incombustible. On ne l'utilise plus aux appareils Cowper; seul le gaz du haut fourneau n° 1, en allure Bessemer, sert au chauffage du vent dont la température se maintient aux environs de 600° C. Le laitier est vitreux à la surface, à cassure cireuse et de couleur vert foncé; sans doute le revêtement de terre réfractaire destiné à préserver la garniture en graphite du creuset a dû fournir un excès de silice, en commençant à fondre quand est arrivé aux tuyères le dosage pour ferromanganèse.

Du 18 au 22 avril, la teneur en manganèse de la fonte varie peu : de 50 à 51 %. Le laitier est devenu un peu moins foncé et sa cassure un peu moins pierreuse. Le 22 avril, le dosage, destiné à donner du 60 %, commence à arriver aux tuyères. Le laitier est un peu plus clair, aussi fluide à la coulée que le précédent, mais d'aspect plus pierreux. La coulée de quatre heures de l'après-midi donne du 55 %; celle de minuit également. Le 23 avril, la coulée de huit heures du matin donne du 57 % de manganèse ; celle de quatre heures de l'après-midi du 60 %; celle de minuit du 64,80. Le laitier est d'un vert très peu foncé, un peu court. La proportion de chaux a été augmentée dans ce dosage, comme on le verra plus loin, et l'utilisation du manganèse a été supérieure à 60 %.

Mais le stock de minerai manganésifère étant épuisé, on remet au fourneau, dans l'après-midi, le dosage pour fonte Bessemer. Le 24 avril, à huit heures du matin, on coule du ferromanganèse à 62,5 %; à la coulée de quatre heures du soir, c'est encore du 55 %; à dix heures du soir, du 40 %; enfin le lendemain matin, à quatre heures, on coule du spiegel riche à 27 %. La production moyenne par vingt-quatre heures a oscillé entre 11 et 12 tonnes, tandis que la consommation de coke par tonne de fonte a été de 1700 à 1900 kilogrammes.

Analyse des gaz. — Pendant qu'on passait le dosage pour ferromanganèse à 60 %, l'analyse des gaz faite à l'appareil Orsat dans la journée du 23 avril donne :

Oxyde de carbone = 5,50
Acide carbonique = 30,00

Dans la matinée du 24 avril, quinze à dix-huit heures après avoir introduit la charge Bessemer, le gaz ne renferme encore qu'une faible proportion d'oxyde de carbone :

Oxyde de carbone = 15,50
Acide carbonique = 16,50

Dans la soirée cependant le gaz brûle au gueulard, quoique encore épais et teinté en vert :

Oxyde de carbone = 19,00
Acide carbonique = 7,50.

En allure Bessemer, le gaz renferme généralement :

Oxyde de carbone = 27 à 29 pour 100.
Acide carbonique = 8 à 10 —

Cette composition des gaz est variable avec la nature des minerais et la proportion des fondants. Dans le cas particulier mentionné ici, le minerai de manganèse employé était un minerai de dépôt renfermant beaucoup d'eau et d'acide carbonique. Il entrait également dans le dosage du feldspath et du sulfate de baryte, qui mélangeaient aux gaz des alcalis volatilisés et de l'acide sulfureux.

Quand on dispose d'un minerai riche, même d'un minerai de bioxyde fournissant une grande proportion d'oxygène qui brûle l'oxyde de carbone aux régions supérieures du haut fourneau, mais qui permet de composer un dosage où le rendement en laitier ne dépasse pas le rendement en fonte, les gaz qui se dégagent du gueulard renferment encore 15 °/₀ au moins d'oxyde de carbone et peuvent être brûlés avantageusement sous les chaudières, sinon employés aux appareils Cowper à cause des poussières qu'ils entraînent.

Composition des laitiers. — Dans ces essais il y a eu perte de manganèse et de chaux par volatilisation, ou plutôt par simple entraînement par le courant gazeux. Néanmoins, comme il y a eu du ferromanganèse produit à une teneur voisine de 65 °/₀, l'utilisation a été supérieure à 60 °/₀. Or, comme le laitier malgré sa composition chimique intermédiaire entre le sous-silicate et le protosilicate, a présenté une fluidité parfaite à sa sortie du creuset, il est évident qu'on peut, sans altérer les proportions de l'oxygène de l'acide à celui des bases, diminuer notablement la quantité de protoxyde de manganèse qu'il renferme par l'adjonction au dosage de bases alcalino-terreuses. Ce raisonnement nous conduisit dans les essais subséquents, qui eurent lieu en septembre 1875 et en janvier et février 1876, à fixer la dose de la baryte à moitié de celle de la silice introduite, et à augmenter peu à peu la proportion de chaux, jusqu'à ce que le laitier devînt fusant. Enfin quand, en avril 1876, on put commencer une fabrication de longue haleine dans un fourneau préparé, et grâce à un approvisionnement assuré de minerais de manganèse, on s'arrêta pour la composition des dosages, à cette formule pratique :

Chaux = 2 fois silice
Silice = 2 fois baryte.

En employant la dolomie comme castine, on additionnait la magnésie avec la chaux. L'expérience a consacré cette formule ; en allure pour ferromanganèse à 82 °/₀, elle a permis d'obtenir régulièrement à Terrenoire, ainsi qu'à Tamaris, sous la direction de M. Escalle, des utilisations de 72 à 75 °/₀. Nous dirons plus loin quelques mots de ces fabrications.

Une question nous avait été posée par M. Grüner, en 1876, quand nous lui fîmes part de l'emploi que nous faisions du sulfate de baryte, dans les dosages pour ferromanganèse riche : « Que devient le soufre ? avait-il demandé ; s'il ne sulfure pas la fonte, à quel état passe-t-il dans le laitier ? »

Le soufre du sulfate de baryte ne sulfure pas la fonte de manganèse ; une faible proportion s'en va dans les gaz à l'état d'acide sulfureux, l'autre passe dans le laitier, partie à l'état de sulfure de calcium et partie à l'état de sulfure de manganèse, sans qu'on retrouve traces de sulfure de baryum.

Pour finir l'historique de nos essais, nous ajouterons que le 2 février 1876, après une campagne d'un mois en spiegel à 20 % et avant de fabriquer du 40 % qui était demandé, nous avons essayé de passer pendant vingt-quatre heures un dosage pour produire du 74 % avec une utilisation supposée de 60 %. Le 4 février, on eut de la fonte à 73 % ; le 5 février, une coulée à 74 % et les autres à 71 % ; au total, près de 14 tonnes dans les vingt-quatre heures.

Le laitier avait été ainsi composé :

Silice	18,20
Chaux	37,50
Baryte	9,25
Alumine	4,55
Protoxyde de manganèse	30,50
	100,00

La consommation de coke s'était élevée à 2600 kilogrammes.

Ce fut enfin au mois d'avril 1876 qu'on entra, à Terrenoire, en fabrication suivie de ferromanganèse, avec le haut fourneau n° 3, pourvu d'appareils Cowper. Après avoir produit du 23 avril au 25 mai, suivant les demandes, des teneurs variant entre 42 et 65 %, nous avons voulu produire du 82 % ; mais nous n'y sommes pas parvenus ; les minerais dont nous disposions étaient trop pauvres, le mélange le plus riche qu'ils pussent donner atteignait à peine une teneur moyenne de 33,60 % de manganèse.

Cependant, en passant 34 charges par vingt-quatre heures, au lieu de 52 au moins en allure Bessemer, avec du vent soufflé à 12 centimètres de pression et à 750° C., le fourneau donna régulièrement, du 21 juin au 4 juillet, du 72, du 75 et du 77 % ; à raison de 12 tonnes en moyenne par vingt-quatre heures. L'utilisation du manganèse varia de 64 à 70 % ; elle fut un jour de 72 % ; la consommation de combustible s'éleva à 2700 kilogrammes par tonne de fonte et ne fut pas inférieure à 2400 kilogrammes. La charge comportait 1200 kilogrammes de minerais variés dont la teneur moyenne était de 37 % y compris 250 kilogrammes d'un minerai en poudre provenant de chlorures de manganèse régénérés, lequel, introduit à l'état de boue dans le dosage, était entraîné en majeure partie par le courant gazeux.

Le laitier calculé contenait :

Silice	117 kilogr.
Chaux	234 —
Alumine	30 —
Baryte	69 —

abstraction faite de l'oxyde de manganèse.

L'analyse du laitier correspondant à une coulée de 75 % donna les résultats suivants :

Silice	26,65	
Chaux	37,60	
Magnésie	2,20	
Alumine	7,10	
Baryte	8,55	
Protoxyde de fer	1,40	
Protoxyde de manganèse	14,97	ou Mn = 11,60
Soufre	1,70	
	100,17	

Ces résultats, à cause de la pauvreté du lit de fusion, parurent très satisfaisants, et à partir de ce moment nous ne doutions plus de pouvoir produire, avec des minerais suffisamment riches, c'est-à-dire renfermant au moins 45 % de manganèse, des ferromanganèses à 82 et plus de manganèse, à raison de 10 tonnes au moins pour vingt-quatre heures et avec 2700 kilogrammes de coke à 15 % de cendres.

En résumé, dans le mois de juin 1876, le haut fourneau produisit en ferromanganèses à teneurs élevées :

72	tonnes	à 62	pour 100.
11	—	à 67	—
85	—	à 72	—
27	—	à 75 à 77	—

Il produisit en outre des teneurs variant de 42 à 57 %.

La campagne fut terminée fin septembre. La fabrication de la fonte de manganèse était désormais un fait industriel acquis.

Avec des minerais à une teneur inférieure à 40 % de manganèse, le seul inconvénient, constaté dans la fabrication des ferromanganèses à 72 et 77 % est que le creuset se garnissait et que la sole montait après quelques semaines de marche. Cet inconvénient, qui est à redouter surtout quand on fabrique des fontes riches en silicium et manganèse, n'existe plus même avec une production de 82 à 85 %, du moment que le lit de fusion est riche, c'est-à-dire que le rendement en scorie ne dépasse pas le rendement en fonte.

A Terrenoire, on ne disposa qu'en 1878 de minerais riches à teneur en manganèse dépassant 45 % et atteignant même 54 %. Cependant au mois d'août de l'année précédente on avait passé trente charges d'un dosage dans lequel entrait un minerai de Romanèche à 44 % de manganèse et qui avait été calculé pour donner un alliage à 81 % avec une utilisation de 60 % et une consommation de 5 tonnes de coke par tonne de fonte. On eut une coulée de 3800 kilogrammes d'alliage à 81 % intercalée entre une coulée de 79 et une de 77 %. Les stocks de minerais ne permettaient pas alors la fabrication d'un alliage aussi riche, mais il n'y avait aucun doute à avoir sur la possibilité de l'obtenir en se plaçant dans de bonnes conditions.

En effet, en juin 1878, avec un mélange de minerais à teneur moyenne de 50 % de manganèse, on fit pendant trois jours quelques tonnes de 83 à 85 % en utilisant plus de 70 % du manganèse entré dans le dosage, tandis que la consommation du coke n'atteignit pas tout à fait 3 tonnes par tonne de fonte.

Mais ce ne fut qu'au mois de décembre de la même année qu'on put, grâce à un approvisionnement de bons minerais, commencer une fabrication suivie d'alliages à 82 %. Ayant à solder une commande de 300 tonnes de cet alliage, on en fabriqua sans intermittence, et avec la plus grande régularité dans l'allure, 353 tonnes environ, depuis le 12 décembre jusqu'au 13 janvier inclus, c'est-à-dire pendant trente-trois jours. La production moyenne fut donc, en chiffres ronds, de 10 700 kilogrammes par vingt-quatre heures, tandis que la moyenne des charges passées pendant le même temps fut de trente-quatre.

Voici du reste le relevé des notes de fabrication :

On souffle à deux tuyères seulement, les deux latérales, avec des busillons de 90 millimètres de diamètre. La pression du vent est maintenue à 12 centimètres aux tuyères, sa température varie de 680 à 715°.

Le dosage pour 82 % est introduit au fourneau le 9 décembre à six heures du soir. Le dosage précédent donnait du 47 % en moyenne. Le 12 décembre, à six heures du matin, la fonte coulée renferme 81 % de manganèse, et le 13 décembre, 84 %. Du 12 au 13 janvier il n'y a eu que trois coulées, à 80,50 % de manganèse, les autres ont eu une teneur de 81 à 84,50.

Les minerais traités sont de provenance de Huelva et d'Almeria (Espagne).

LIT DE FUSION POUR FERROMANGANÈSE A 82 %

		Fe	Mn	
Minerai de Huelva. . .	480	14	252	
— d'Almeria. . . .	200	3	100	
— de Tafna. . . .	20	11	»	
	700	28	352×0,75 =	264 Mn
Castine.	220			28 Fe
Sulfate de baryte. . .	60			23 C + Si
	980	rendement par charge =		315 kilogr.

Le rendement calculé avec une utilisation de 75 % du manganèse entré donne 315 kilogrammes de ferromanganèse à 83,50 de manganèse. La teneur a varié, mais le poids moyen rendu s'approche de 315 kilogrammes. Le poids du coke par charge étant de 850 kilogrammes, la consommation moyenne a donc été de 2700 kilogrammes.

Le laitier correspondant à une coulée de 83 % a donné à l'analyse :

Silice	27,75	
Chaux	39,50	
Magnésie	4,00	
Baryte	3,90	
Alumine	15,25	
Protoxyde de fer	traces	
Protoxyde de manganèse	7,56	Mn = 5,80
Soufre	1,80	
	99,76	

Deux variétés de ferromanganèse présentaient la composition suivante :

	N° 1	N° 2
Manganèse	81,242	84,573
Fer	12,120	8,550
Carbone	6,600	6,650
Silicium	0,093	non dosé
Phosphore	non dosé	0,234
	100,055	100,007

(Pourcel, *Génie civil* des 2, 9 et 23 mai 1885.)

Voici une autre analyse de ferromanganèse obtenu au haut fourneau à l'usine de Saint-Louis près de Marseille :

Manganèse	84,960
Fer	8,550
Carbone	5,700
Silicium	0,660
Soufre	0,035
Phosphore	0,005
	99,910

Cette usine de Saint-Louis avait fabriqué jusqu'à l'année 1878 plus de 100 000 kilogrammes de ferromanganèse livrés aux aciéries françaises. Elle s'occupait d'ailleurs depuis plus de vingt années de cette fabrication des fontes manganésées et c'est par étapes successives et en suivant en quelque sorte les demandes de l'industrie qu'elle était arrivée à produire des ferromanganèses titrant jusqu'à 87,4 % de manganèse. Lorsqu'on a cherché à dépasser cette limite, on n'a plus obtenu de produits capables de se conserver pratiquement sans altération à l'air. (Jordan. Sur la fabrication des fontes de manganèse et sur la volatilité du manganèse. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVI, p. 1374.)

Volatilité du manganèse. — La fabrication des ferromanganèses a conduit les

ingénieurs de l'usine de Saint-Louis à la constatation d'un fait qui n'avait pas encore été signalé : la volatilité relativement considérable du manganèse aux températures des foyers métallurgiques. Voici ce que rapporte M. Jordan à ce sujet :

« En cherchant à établir le bilan comparatif des quantités de chaleur produites ou introduites dans le haut fourneau et des quantités de chaleur dépensées par les différentes réactions chimiques, perdues par les parois ou entraînées par les produits fondus ou gazeux de l'appareil, de manière à se rendre compte de l'utilisation réelle du combustible consommé dans la fabrication, les ingénieurs de Saint-Louis trouvaient toujours une consommation ou plutôt un déficit de calories inexplicable, alors que dans la fabrication des fontes de fer ordinaire cette anomalie n'existe pas. Il est vrai que les capacités calorifiques de la fonte et des laitiers fluides n'ont pas été spécialement déterminées à Saint-Louis et que les chiffres adoptés pouvaient n'être pas absolument exacts. Il est vrai encore que la quantité de chaleur absorbée par la réduction des oxydes de manganèse n'est pas non plus connue exactement et qu'il faut se servir de chiffres déterminés par induction. Mais le déficit en calories que l'on trouvait était trop considérable pour qu'il pût avoir pour cause une simple erreur d'appréciation ; d'autre part, il est beaucoup plus grand dans la fabrication des fontes très riches en manganèse que dans celles des fontes moins riches. Aussi on a été conduit à se demander s'il n'y avait pas en jeu une cause encore inaperçue d'absorption de chaleur, un changement d'état par exemple.

D'autre part, en cherchant à établir aussi le bilan comparatif de la quantité de manganèse introduite dans les charges du haut fourneau, quantité facile à déterminer, et des quantités de manganèse contenues dans la fonte, dans les laitiers et même dans les poussières du gueulard, on constatait qu'une portion importante (souvent jusqu'à 10 % en allure chaude) de ce métal avait disparu sans qu'on pût la retrouver.

Ces deux faits ont amené les ingénieurs de l'usine à penser qu'il y avait une perte de manganèse par volatilisation.

Certains faits constatés de longue date militaient du reste en faveur de cette présomption :

1° En recueillant dans les conduites du gaz à diverses distances du gueulard les poussières entraînées et en les analysant, on voit que la teneur en zinc et en fer diminue à mesure qu'on s'éloigne du gueulard, celle en manganèse se maintenant. A une distance un peu grande du gueulard, on trouve ces poussières riches en manganèse à un état impalpable, analogue à celui qui caractérise l'oxyde de zinc provenant de zinc brûlé.

2° Les fumées du gueulard, blanches au moment de leur sortie du haut fourneau, deviennent roussâtres quand elles sont brûlées, ce qui permet de penser qu'elles contiennent le manganèse en vapeur au moment de leur sortie.

3° En observant la coulée d'une fonte très manganésée (20 à 25 % de manganèse par exemple) fabriquée en allure chaude, on voit sortir avec la

fonte du trou de coulée des fumées abondantes de couleur roussâtre ; ces fumées forment un léger dépôt sur les surfaces environnantes. En les analysant, on y trouve une proportion notable d'oxyde de manganèse, mélangé aux oxydes de corps entraînés par les gaz qui s'échappent de la fonte tels que le silicium, le calcium, etc. Ces fumées roussâtres sont semblables à celles qui s'échappent du convertisseur Bessemer à un certain moment du travail des fontes manganésées.

4° Les gueusets de fonte très manganésée sont, après leur refroidissement, souvent recouverts d'une couche d'oxyde rouge de manganèse.

5° Dans le travail au haut fourneau avec tuyère de sortie des laitiers, il se dégage quelquefois des gaz par cette tuyère et l'on trouve dans les canaux que ces gaz se frayent à travers le laitier des dépôts pulvérulents d'oxyde rouge de manganèse, dépôts qui semblent montrer que du manganèse volatilisé est sorti avec les gaz incandescents et s'est oxydé au fur et à mesure que l'air extérieur a pu intervenir.

Diverses observations faites sur les flammes et les fumées qui s'échappent du convertisseur Bessemer disposaient aussi à croire à la volatilisation du manganèse dans cet appareil.

Des expériences directes faites au laboratoire de Saint-Louis par les ingénieurs de cette usine ont permis de constater ce qu'il en est réellement :

1° On a introduit dans un creuset soigneusement brasqué 200 grammes de ferromanganèse contenant 84,9 % de manganèse ; on les a mis en fusion et on les a maintenus pendant 2 heures 30 minutes à la plus haute température possible à obtenir dans un four à vent. Au bout de ce temps le culot avait perdu 9 grammes et ne contenait plus que 84,2 % de manganèse : la perte correspondait au manganèse disparu. On a trouvé le creuset tout pénétré par du manganèse oxydé provenant du métal qui devait avoir passé à l'état de vapeur à travers la brasque.

2° On a placé l'un dans l'autre deux creusets de graphite de dimension différente en les séparant par une couche de brasque et l'on a brasqué encore soigneusement le creuset extérieur. On y a introduit 252 grammes de ferromanganèse à 84,9 % et l'on a chauffé pendant 4 heures 30 minutes dans un four à vent. Après refroidissement le culot pesait 243 grammes, soit encore 9 grammes de moins, et il ne contenait plus que 84,4 % de manganèse. Le calcul donnait donc pour le manganèse disparu

$$252 \times 0,849 - 243 \times 0,844 = 8 \text{ gr. } 82$$

soit sensiblement 9 grammes (Jordan, *vide supra*).

ROCHAGE DES FONTES MANGANÉSÉES

Les fontes manganésées présentent dans leur coulée au sortir du haut fourneau des particularités qui les distinguent immédiatement des fontes de fer.

En effet, tandis que les fontes ordinaires lancent des étincelles et ne dégagent que par intermittence quelques bulles gazeuses pendant le refroidissement du métal, les fontes manganésées préparées avec des minerais purs émettent, depuis leur sortie du haut fourneau jusqu'au moment de leur solidification, une si grande quantité de gaz combustible qu'une nappe gazeuse brûle d'une manière continue au-dessus du métal liquide.

Pendant la solidification le dégagement se fait par jets nombreux.

La nappe gazeuse et les jets brûlent comme du gaz hydrogène : ils ne présentent nullement l'aspect des flammes qui contiennent de l'oxyde de carbone.

MM. Troost et Hautefeuille dans leurs importantes recherches sur les fontes manganésées ont reproduit en petit ces phénomènes dans des conditions où ils sont facilement observables ; dans un four à réverbère en chaux, disposé comme pour la fusion du platine, et dont la sole est portée préalablement au rouge vif par la flamme du chalumeau à gaz d'éclairage et à oxygène, on introduit fragment par fragment 200 grammes environ de spiegeleisen, en maintenant la flamme réductrice. Quand la fusion complète a été obtenue et que le métal est très chaud, on ajoute 100 grammes de spiegeleisen ; la matière ainsi ajoutée fond avec rapidité sans s'affiner sensiblement. Si l'on découvre alors le bain qui est très chaud et très fluide, il paraît aussi brillant que de l'argent ; il est parcouru par une flamme légère à peine lumineuse qu'on aperçoit très bien en plaçant l'œil dans le plan du four. De temps en temps le bain émet quelques bulles de gaz qui rident la surface et dont la flamme ne se distingue pas de celle de la nappe gazeuse qui brûle d'une manière continue à quelques millimètres au-dessus du métal liquide. Au moment de la solidification on observe un véritable rochage avec dégagement abondant de gaz hydrogène. Le même bain après un affinage assez prolongé, pour lui faire perdre par oxydation la majeure partie de son manganèse, présente des phénomènes tout différents et qui se rapprochent de ceux que l'on observe dans la coulée des fontes ordinaires. Pendant le refroidissement du métal liquide, on ne voit pas de nappe gazeuse incandescente, on n'observe que quelques jets de gaz, qui se produisent surtout au moment de la solidification, et ces jets brûlent avec la flamme bleue de l'oxyde de carbone.

La fonte manganésée retient encore après sa solidification une quantité de gaz hydrogène bien supérieure à celle que conserve la fonte ordinaire. Ainsi, en chauffant dans le vide à 800° environ 500 grammes de chacune de ces deux fontes, on a obtenu les résultats suivants :

	Fonte au bois.	Spiegeleisen.
Acide carbonique	0,6	0,0
Oxyde de carbone	2,8	0,0
Hydrogène	12,5	27,0
Azote	1,0	2,5
	16,7	29,5

(Sur les fontes manganésifères par MM. Troost et Hautefeuille. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXX, p. 909.)

RÔLE DU MANGANÈSE EN MÉTALLURGIE.

Nous avons vu précédemment combien étaient grandes les quantités de ferromanganèse employées en sidérurgie. Son emploi dans les aciéries n'a fait qu'augmenter depuis une vingtaine d'années. Bien que le rôle du manganèse ne soit pas encore complètement élucidé, ses principales réactions ont été nettement établies par MM. Troost et Hautefeuille et voici les résultats indiqués par ces deux savants : « Les nombreuses expériences calorimétriques consignées dans ce mémoire et les précédents pourraient faire penser que le manganèse employé dans le traitement des fers impurs se combine aux matières étrangères et que ce sont ces combinaisons dissoutes ou disséminées dans la masse métallique qui rendent plus faciles sa purification, en communiquant aux éléments à éliminer l'oxydabilité propre aux composés correspondants du manganèse. Il en est souvent ainsi ; mais le manganèse joue aussi un rôle plus simple et plus facile à assigner, celui de réducteur de l'oxyde de fer. En effet, dans plusieurs opérations métallurgiques, l'élimination du soufre ou du phosphore exige, pour être poussée assez loin, une oxydation prolongée qui fournit un métal intimement mélangé d'oxyde de fer. L'addition d'un ferromanganèse composé toujours très riche en carbone ainsi que nous l'avons établi, restitue au métal le carbone qu'il doit contenir et réduit avec dégagement de chaleur l'oxyde de fer à la fois par son carbone et son manganèse. L'oxyde de manganèse formé et disséminé dans le métal ne présente pas le même inconvénient que l'oxyde de fer, car il passe presque immédiatement dans la scorie en entraînant encore des impuretés. Ainsi, soit que le manganèse existe dans le métal avant sa purification, soit qu'on l'ait ajouté après un affinage prolongé, le rôle important qu'il joue dans la métallurgie du fer est dû : 1° à la formation de composés qui se produisent avec un dégagement de chaleur plus grand que celui qui répond aux composés correspondants du fer; 2° à la scorification facile de ces composés, car ils jouissent de la propriété de s'oxyder en dégageant plus de chaleur que ceux qui contiennent la même proportion de fer, surtout lorsque ces composés se trouvent, comme c'est le cas en métallurgie, en présence d'un très grand excès de métal. » (Sur un borure de manganèse et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer, par MM. Troost et Hautefeuille. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXI, p. 1263.)

INFLUENCE DU MANGANÈSE DANS LA FABRICATION DE L'ACIER

D'une façon générale on peut dire que les alliages de fer et de manganèse sont employés dans la métallurgie de l'acier pour donner aux produits du convertisseur Bessemer et du four Martin Siemens :

1° La bonne qualité à chaud qui en permet le laminage et le forgeage;

2° La dureté et, en général, les propriétés que réclame l'usage spécial auquel est destinée la coulée.

Quel est le rôle du manganèse et comment agit-il?

Nous rappellerons d'abord que tout acier qui, après avoir été convenablement chauffé, se crique pendant le travail normal, est dit rouverin.

Ce défaut peut se manifester à partir d'une certaine température ou seulement et d'une façon transitoire, dans un intervalle de températures quelquefois très étroit. On l'attribue à la présence du cuivre, de l'arsenic, du soufre ou de l'oxyde de fer en proportions trop fortes dans l'acier. Il peut donc exister et il existe en réalité, plusieurs sortes d'état rouverin; mais la question n'a été que très insuffisamment étudiée.

En pratique, les minerais cuprifères et arsénifères étant proscrits de la fabrication des fontes pour aciers, nous n'aurons que le soufre et l'oxyde de fer à combattre et dans ce cas l'addition de ferromanganèse rend de très grands services.

1° L'affinité du manganèse pour le soufre est beaucoup plus grande que celle du fer.

MnS précipité est formé	avec production	de	22^{Cal},6
FeS	—	—	11, 9

C'est donc le sulfure de manganèse qui doit se former quand on traite, en allure chaude, des minerais manganésés.

Les données de la thermochimie expliquent également que le sulfure de manganèse formé passe au laitier, par double décomposition avec la chaux, tandis que le sulfure de fer reste mélangé au métal.

Le manganèse a donc une influence très efficace sur la production de fontes peu sulfureuses; or ces fontes sont les seules que l'on puisse traiter pour acier par les procédés Bessemer et Martin, car la désulfuration est très incomplète sur garniture basique et insignifiante sur garniture siliceuse.

Quand, cependant, à la suite d'un refroidissement, les fontes et ensuite les aciers contiennent une proportion de soufre un peu forte, on peut, dans une mesure assez restreinte d'ailleurs, corriger ce défaut par l'addition d'une quantité convenable de manganèse; le soufre n'est pas sensiblement éliminé dans ce cas; mais, grâce au manganèse, le laminage est encore possible sans accidents; c'est là un fait d'expérience dont on n'a pas encore d'explication satisfaisante.

2° Examinons maintenant l'action du manganèse sur l'oxyde de fer.

Dans tous les procédés d'affinage de la fonte, à mesure que les éléments les plus combustibles ou, en d'autres termes, les éléments qui dégagent, en brûlant dans l'oxygène, les plus grandes quantités de chaleur, sont éliminés du bain métallique par les combustions intermoléculaires, il se forme normalement des quantités croissantes d'oxydes de fer. La plus grande partie de ces oxydes passe à la scorie, mais une fraction reste mélangée au métal et le rend rouverin. On n'est pas absolument fixé sur le degré d'oxydation de cette dernière; on serait porté à croire que le protoxyde seul peut subsister en présence du fer en excès.

Cependant les données thermiques que M. Berthelot a publiées sur les cha-

leurs de formation de l'oxyde magnétique anhydre et du protoxyde hydraté montrent que la réaction

$$Fe^3O^4 + Fe = 4FeO$$

est loin d'être certaine. D'autre part, une récente expérience de M. Werth semble bien prouver que c'est l'oxyde magnétique ou du moins un oxyde salin plus oxygéné que le protoxyde qui reste dans l'acier; et l'on comprend beaucoup mieux en effet la persistance dans le bain métallique de ce dernier oxyde non salifiable plutôt que celle du protoxyde. Ce dernier devrait former, comme le fait le protoxyde de manganèse une scorie fluide avec les plus faibles quantités de silice (procédé acide) ou d'acide phosphorique (procédé basique).

Le rôle essentiel des alliages de fer et de manganèse que l'on ajoute, à la fin de chaque opération, au convertisseur ou au four Martin est donc de décomposer Fe^3O^4

$$Fe^3O^4 + 4Mn = 4MnO + Fe^3$$

réaction conforme aux lois de la thermochimie et qui est expérimentalement démontrée:

Par la non-combustion du fer tant que le bain contient une proportion suffisante de manganèse.

Par ce fait que le manganèse ajouté sous forme de spiegel (ou de ferro-manganèse) ne passe pas complètement au métal, mais qu'une fraction plus ou moins importante se retrouve dans la scorie. Le passage du protoxyde de manganèse du métal à la scorie se fait d'ailleurs par l'intermédiaire de la silice des garnitures du four et par celle que l'alliage lui-même fournit.

INFLUENCE DU MANGANÈSE SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'ACIER A FROID

Il est difficile d'ajouter au bain d'acier, après décarburation, la quantité de fonte manganésée strictement nécessaire pour faire disparaître l'état rouverin; en outre, la fonte manganésée doit apporter à l'acier la quantité de carbone qu'exige sa destination; le métal coulé contient donc toujours un certain excès de manganèse métallique, rarement moins de 0,10, souvent plus de 1 %, parfois 1,50 et même au delà.

Ce métal se combine d'abord au soufre, puis au silicium, mais non au phosphore que peut renfermer l'acier. Les composés ainsi produits ont une tendance marquée à se liquater pendant le refroidissement des lingots. Le surplus du manganèse est uniformément réparti dans la masse métallique, on peut admettre qu'il est allié au fer.

Cette petite quantité de manganèse a sur les propriétés des aciers une influence qui est loin d'être négligeable.

Tout d'abord le manganèse diminue ou même annule les soufflures, défaut redouté des métallurgistes, bien qu'il soit généralement effacé, par le forgeage et le laminage et n'ait d'inconvénient grave que pour les pièces moulées. Mais, pour que les soufflures disparaissent, si le métal a passé par l'état rouverin, il

semble que la teneur en manganèse ne doive pas être inférieure à 1 %, en chiffres ronds.

Un acier ainsi manganésé n'est pas convenable pour tous les usages; aussi a-t-on pris l'habitude, surtout pour les aciers doux, d'associer le manganèse au silicium, qui produit plus facilement le même résultat, et de fabriquer des combinaisons mixtes de ces deux corps avec le fer. Les travaux de MM. Troost et Hautefeuille que nous avons cités plus haut rendent compte du rôle du manganèse sur les gaz de l'acier; ce métal faciliterait l'occlusion de l'hydrogène et éliminerait l'oxyde de carbone. Il se dégage en effet au moment de l'introduction du spiegel, une quantité plus ou moins grande de gaz inflammable en particulier d'oxyde de carbone, selon que l'opération a été plus ou moins longue. Les gaz qui se dégagent pendant la solidification des lingots contiennent aussi beaucoup d'oxyde de carbone, mais au moins autant d'hydrogène, tandis que les gaz occlus seraient surtout composés, d'après les expériences du docteur Müller, d'hydrogène et d'une petite quantité d'azote.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques des aciers, le manganèse élève la limite élastique et la charge de rupture en diminuant l'allongement. M. Deshayes a même pu exprimer ces caractéristiques en fonction de la composition chimique.

Si R représente la résistance à la rupture par mm^2 de section primitive, nous aurons en kilogrammes :

$$R = 30 + 18C + 36C^2 + 18Mn + 15Ph + 10Si$$

et pour a' (allongement pour 100 à la rupture mesuré sur 100 millimètres),

$$a' = 42 - 36C - 5{,}5Mn - 6Si.$$

(Les symboles chimiques représentent les teneurs pour 100 pour chacun des corps correspondants.)

Ces formules empiriques ont été établies pour des aciers recuits au rouge et abandonnés à un refroidissement lent et ne s'appliquent qu'à des aciers de composition récente.

Des fabricants d'acier par un mauvais mélange de spiegel ou de ferromanganèse, ont produit quelquefois par hasard, des lingots à 3 ou 4 % de manganèse. Ils ont constaté alors que l'acier se laminait sans rebut, mais possédait à froid une extrême fragilité, bien que la teneur en carbone restât très modérée.

Cependant, M. Hadfield de Sheffield a proposé, dans ces dernières années, de nouveaux aciers manganésés à haute dose, pour moulages (9 à 14 % de manganèse), qui offriraient une remarquable association de dureté, de résistance et de ductilité à froid. L'existence de semblables aciers paraît être en contradiction avec tous les faits antérieurement établis et leurs propriétés mériteraient d'être étudiées à nouveau.

Le manganèse augmente la force coercitive des aciers et diminue leur conductibilité électrique. D'après Grüner, il augmente très notablement l'oxydabilité des aciers sous l'influence des agents atmosphériques, de l'eau de mer et des acides.

Cette influence du manganèse sur les différentes propriétés des aciers à froid pourrait s'expliquer de la manière suivante : MM. Osmond et Werth ont essayé de démontrer que les propriétés de cet ordre sont la conséquence d'un mélange, en proportions variables de deux variétés allotropiques du fer, le fer α, malléable et le fer β non malléable, ce dernier contenant par rapport à la variété α un excédent de calorique. Le manganèse ferait passer à l'état β une proportion de fer d'autant plus grande que lui-même est en quantité plus forte dans l'alliage ; cette manière de voir est conforme aux travaux de M. Mallard, d'aprés lesquels le fer qui cristallise naturellement dans le système cubique prend des formes prismatiques lorsqu'il est mélangé à une proportion suffisante de manganèse.

Les fontes manganésées du commerce contiennent toujours du carbone qui croît en même temps que le manganèse, mais beaucoup plus lentement et passe progressivement de 4 °/₀ (spiegel à 10 °/₀) à 7 °/₀ environ (ferromanganèse à 80 °/₀). On choisit donc, en pratique, la teneur en manganèse d'aprés la dureté de l'acier que l'on veut obtenir ; les alliages pauvres seront utilisés pour la fabrication des aciers durs, les alliages riches pour celle des aciers où le carbone doit rester en très faible proportion.

Le plus souvent on décarbure complètement la fonte au Bessemer et l'on ajoute ensuite la proportion voulue de ferromanganèse.

Au lieu d'attendre la décarburation complète pour faire le mélange de fer et de ferromanganèse, certaines usines trouvent avantageux de fabriquer des fontes Bessemer manganésées (soit de 3 à 5 °/₀ environ de manganèse) et á arrêter le soufflage lorsque le métal a acquis la dureté voulue. Si la teneur initiale en manganèse est assez forte et l'opération convenablement conduite, on trouve facilement un point d'arrêt pour aciers de dureté moyenne et l'on obtient des produits de bonne composition chimique, suffisamment manganésés, non rouverins, sans addition finale de ferromanganèse.

ALLIAGES DE MANGANÈSE ET DE CUIVRE

Le manganése a beaucoup d'affinité pour le cuivre et fournit de nombreux alliages dont quelques-uns ont des applications importantes. Valenciennes a préparé un alliage à 20 °/₀ de manganèse avec lequel il a obtenu cinq échantillons titrant 3, 5, 8, 12 et 15 °/₀. Tous ces alliages ont une grande ressemblance avec les alliages de cuivre et d'étain. Ils sont durs, sonores et fondent facilement.

L'alliage à 15 °/₀ est de couleur grise, trés dur et cassant ; il fond comme le bronze et se coule facilement. Préparé depuis longtemps, il ne parait pas avoir subi d'altération.

L'alliage à 12 °/₀ est encore plus aigre et cassant ; il est très dur ; récemment tourné sa couleur est grise, mais il prend bientôt une coloration jaune de laiton.

Les titres inférieurs (3, 5 et 8 °/₀ de manganèse) sont ductiles et il semble que le manganèse donne du liant au cuivre. On peut les marteler, les passer

au laminoir et les réduire en feuilles aussi minces que le laiton ordinaire. (Valenciennes, Note sur le cobalt, le manganèse et leurs alliages avec le cuivre. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXX, p. 607.)

Nous trouvons dans le *Génie civil* (t. 1, p. 546, 1881), les détails suivants sur la fabrication du bronze au manganèse, dont quelques ateliers de construction anglais font, paraît-il, un usage assez étendu. La fabrication de ce nouvel alliage repose sur un traitement spécial du cuivre qui entre dans sa composition. On fond dans un creuset, une certaine quantité de fer manganésé que l'on additionne ensuite de cuivre également fondu. Grâce à la grande affinité du manganèse pour l'oxygène, ce métal détruit l'oxyde de cuivre existant dans le mélange. Une partie du manganèse est ainsi éliminée dans la scorie, après avoir rendu le cuivre plus compact; le reste forme avec le fer et le cuivre un alliage qui sert plus tard à la fabrication du bronze au manganèse.

La *Manganèse Bronze and Brass Company* en fabrique cinq qualités différentes, dont l'une est employée pour la construction des hélices de bateaux. D'après les expériences faites par cette société, les ailes d'hélice, construites avec cet alliage, peuvent être moins épaisses que celles en acier, parce que la corrosion qui met ces dernières hors d'état en trois ans, permet aux autres une durée d'une dizaine d'années. En vertu de cette résistance relativement très longue, on trouve les hélices en bronze au manganèse plus économiques que les autres, quoique leur prix d'acquisition soit bien supérieur.

La grande ténacité du nouvel alliage ne peut être contestée; elle a été prouvée suffisamment, lors des deux accidents du steamer *Garth-Castle*, de la Castleline, et du steamer *Verra*, du Nord-Deutsche Lloyd. Une aile d'hélice des deux bateaux a été courbée à angle droit par le choc sans qu'il y ait eu rupture, et celle du *Garth-Castle*, reprise en chantier, a été ramenée à sa forme primitive par le martelage à froid, que le bronze ordinaire n'aurait certainement pas pu supporter.

M. Parsons a fait des expériences comparatives sur la résistance et sur la flexion du bronze de manganèse et du bronze à canons ordinaire. Des barres carrées de $0^m,025$ à $0^m,50$ de longueur entre supports ont été soumises à la flexion. Le métal à canons a cédé sous une pression de 2912 livres; le bronze manganésé ne s'est brisé qu'à 6048 livres de charge. Un poids de 50 livres tombant d'une hauteur de $1^m,50$ brisait les mêmes barres de bronze à canons au septième ou huitième coup; le bronze au manganèse ne se brisa qu'à la seizième ou dix-septième chute. Des barres d'acier identiques se brisèrent au troisième coup. Ces essais ont déterminé l'amirauté anglaise à adopter le bronze au manganèse pour la construction des hélices de quelques navires de guerre.

AMALGAME DE MANGANÈSE

Schœnbein a conseillé, pour obtenir l'amalgame de manganèse, d'agiter vivement une solution de chlorure de manganèse avec de l'amalgame de sodium; on obtient ainsi une masse butyreuse qui se décompose lentement à l'air ou en présence de l'eau en fournissant un oxyde de manganèse. En employant cette

méthode on a toujours la crainte de laisser une petite quantité de métal alcalin dans l'amalgame obtenu.

Pour obvier à cet inconvénient, M. Moissan a décomposé par la pile une solution concentrée de protochlorure de manganèse, en présence d'une électrode négative en mercure. Il se dégage du chlore et l'amalgame se forme. Il y a en même temps décomposition de l'eau, et de l'hydrogène se produit à la surface du mercure. Le chlore se combine à une portion de l'oxygène mis en liberté et forme de l'acide hypochloreux, qui fait passer une partie du protochlorure de manganèse à l'état de sesquichlorure. La liqueur devient marron foncé.

Pour avoir une électrode de mercure d'une grande surface, on a placé au fond d'un verre de Bohême ou d'un verre à pied de grandeur moyenne, une petite couche de mercure, dans laquelle venait plonger le pôle négatif de trois éléments à bichromate réunis en série (fig. 2).



Fig. 2.

Au-dessus du mercure se trouvait la solution concentrée de protochlorure, dans laquelle trempait une lame de platine servant d'électrode positive.

On obtient, dans ces conditions, des amalgames moins riches que ceux préparés par l'amalgame de sodium. Cela tenait à ce que, en même temps que le courant de la pile décomposait le chlorure, l'amalgame formé réagissait sur les liquides en contact desquels il se trouvait, produisant par sa décomposition un courant inverse qui venait détruire le premier. Nous avons placé, par exemple, une solution de protochlorure de manganèse dans l'appareil décrit ci-dessus; on a fait passer le courant pendant une demi-heure et un galvanomètre se trouvait dans le circuit. On supprime ensuite la pile en réunissant les deux fils; les électrodes sont dépolarisées et replacées comme précédemment. Le galvanomètre accuse alors un courant assez intense, inverse du précédent, et, comme l'intensité change et augmente au fur et à mesure que l'amalgame se concentre, il est probable qu'avec une pile donnée, regardée comme constante, on ne pourrait former qu'un amalgame à proportions déterminées.

En utilisant le courant provenant de 20 éléments Bunsen, on a obtenu des aiguilles d'un amalgame de manganèse cristallisé, lesquelles séparées du mercure en excès qui les mouillait, renfermaient 4 % de manganèse environ. (Sur l'amalgame de manganèse, H. Moissan, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 140.)

Nous avons vu plus haut que cet amalgame distillé à une température peu supérieure à 350° fournissait du manganèse pyrophorique. (H. Moissan.)

COMBINAISONS DU MANGANÈSE
AVEC LES MÉTALLOÏDES

Nous avons classé ces composés en suivant l'ordre des familles indiquées par Dumas. Nous donnerons cependant tout d'abord les oxydes, sulfures, séléniures et tellurures.

OXYDES DU MANGANÈSE

Le manganèse fournit, avec l'oxygène, de nombreuses combinaisons; elles sont représentées par les formules suivantes :

Protoxyde.	MnO
Oxyde rouge.	Mn^3O^4
Sesquioxyde.	Mn^2O^3
Bioxyde.	MnO^2
Acide manganique.	MnO^3
Acide permanganique.	Mn^2O^7

PROTOXYDE DE MANGANÈSE ANHYDRE MnO

Mn	77.52
O	22.48
	100.00

Préparation. — Le protoxyde de manganèse anhydre s'obtient :

1° En calcinant le carbonate ou l'oxalate de manganèse à l'abri de l'oxygène de l'air, dans un courant d'hydrogène ou d'azote :

$$CO^2,MnO = MnO + CO^2$$

2° Par la fusion d'un mélange de chlorure de manganèse anhydre, de carbonate de soude et d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$MnCl + CO^2,NaO = MnO + NaCl + CO^2.$$

La masse fondue est épuisée ensuite par l'eau. Le chlorhydrate d'ammo-

niaque réduit les traces d'oxyde rouge qui pourraient se former. L'oxyde de manganèse obtenu par ce procédé est d'une couleur gris verdâtre; on peut le laver sans l'oxyder. (Liebig et Wœhler.)

3° En chauffant au rouge blanc, dans un creuset soigneusement brasqué, le carbonate de manganèse ou un oxyde quelconque. L'oxyde obtenu est vert d'herbe. (Berthier.)

4° En maintenant au rouge, un oxyde de manganèse dans un courant d'hy-

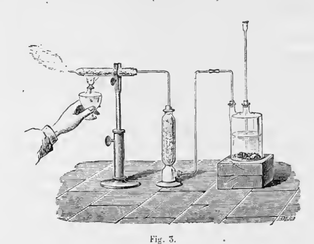


Fig. 3.

drogène pur (fig. 3). L'oxyde est réduit et la désoxydation s'arrête toujours au protoxyde,

$$MnO^2 + H = MnO + HO$$
$$Mn^3O^4 + H = 3MnO + HO$$

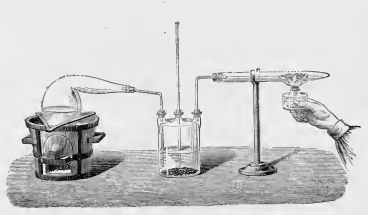


Fig. 4.

L'hydrogène peut être remplacé par l'oxyde de carbone; la réduction se fait

aussi bien. On dispose l'expérience ainsi que l'indique la figure 4 (page 45) :

$$MnO^2 + CO = MnO + CO^2.$$

C'est en variant légèrement cette préparation, en réduisant au rouge un oxyde supérieur par un excès d'hydrogène contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique, que H. Sainte-Claire Deville a obtenu le protoxyde de manganèse cristallisé. Nous insisterons plus loin sur le détail de cette expérience.

Nous avons tenu à vérifier si, en opérant à très haute température, le protoxyde de manganèse serait stable dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone.

Pour cela nous avons pris le dispositif indiqué par Sainte-Claire Deville pour la préparation du chrome et du manganèse. (Mémoire sur la production des températures très élevées, par Henri Sainte-Claire Deville, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1856, t. XLVI, p. 182.)

Sur une bonne forge est placé un manchon de terre, traversé par un tube de porcelaine. Ce dernier, entouré d'un cylindre réfractaire riche en magnésie, contient un tube de charbon de cornue qui a pour but de donner de la rigidité à l'appareil, au moment où le tube de porcelaine, ramolli par la chaleur, tend à s'écraser. Au milieu du tube de charbon, on place une nacelle de même matière renfermant de l'oxyde rouge de manganèse. L'appareil est chauffé au moyen de fragments de coke de la grosseur d'une noisette.

En opérant ainsi, dans un courant d'hydrogène pur et sec, on obtient du protoxyde de manganèse qui se fritte d'abord, puis fond en une masse vitreuse, mais qui ne présente pas trace de réduction.

L'expérience faite dans l'oxyde de carbone nous a fourni un protoxyde de manganèse fritté de belle couleur verte.

Ces recherches ont été répétées en se servant du chalumeau de MM. Deville et Debray. La partie du tube de porcelaine chauffée était disposée dans un cylindre vertical de magnésie qui servait de fourneau. La chaleur produite dans ces conditions était tellement intense, que si l'on n'avait pas soin de modérer l'arrivée de l'oxygène, le tube de porcelaine, en moins de dix minutes, coulait comme du verre fondu. Avec ce dispositif nous avons pu fondre le protoxyde de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène sans provoquer sa réduction. (H. Moissan.)

Propriétés. — La couleur du protoxyde de manganèse anhydre varie depuis le vert d'herbe jusqu'au gris ; elle dépend du procédé de préparation et surtout de la température à laquelle il a été porté. Du reste, toutes les propriétés du protoxyde de manganèse sont modifiées par le fait d'une élévation de température. Nous ne pouvons mieux le démontrer qu'en donnant les propriétés du protoxyde cristallisé obtenu par Sainte-Claire Deville et celles du protoxyde que l'on obtient par réduction à basse température d'un oxyde plus oxygéné.

Voici les recherches de Sainte-Claire Deville : « Le protoxyde de manganèse a la couleur de l'émeraude et sa transparence, avec l'éclat adamantin et une ré-

fringence qui paraît considérable. En masse, il ressemble au vert de Schweinfürth, dont il a la teinte générale. Ce sont des octaèdres réguliers de 109°28′, ou des cubo-octaèdres qui n'exercent aucune action sur la lumière polarisée. Ces cristaux se dissolvent complètement dans les acides forts, sans dégagement de gaz et sans coloration ; ils paraissent ne subir aucune modification, même quand on les laisse au contact de l'air. On les prépare très facilement en réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène et introduisant dans l'appareil chauffé au rouge cerise quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux qui doivent se succéder à de longs intervalles. La quantité de cet agent de cristallisation est tellement faible, que les personnes qui répéteront pour la première fois mes expériences en seront certainement étonnées. D'ailleurs l'acide qui entre dans l'appareil en sort intact, car il n'agit ici que par sa présence. » (Sur le protoxyde de manganèse cristallisé, par H. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIII, p. 299, 1881.)

On savait depuis longtemps que le protoxyde de manganèse obtenu à basse température, par réduction au moyen de l'hydrogène, était plus oxydable. M. Moissan a repris l'étude de cette question et indiqué quelques nouveaux résultats que nous transcrivons ici : « En portant à 260 degrés dans un courant d'hydrogène pur et sec, l'oxyde salin obtenu par réduction du bioxyde de manganèse, on voit ce composé se transformer rapidement en une poudre verte ayant la composition du protoxyde de manganèse.

« En partant d'un bioxyde de manganèse pur, le protoxyde obtenu par réduction, soit par l'hydrogène soit par l'oxyde de carbone est une matière amorphe d'un vert d'herbe, altérable au contact de l'oxygène asmosphérique à la température ordinaire. La moindre trace d'oxygène est immédiatement fixée par ce composé, qui prend alors une teinte grise. Si l'hydrogène qui sert à la réduction n'est pas complètement pur, il est impossible de préparer le protoxyde de manganèse et de le laisser refroidir dans le courant de gaz sans voir sa surface perdre sa couleur primitive.

« L'oxydation de ce produit se fait à la température ordinaire avec dégagement de chaleur. Vers 100 degrés, l'absorption de l'oxygène est plus forte et la couleur de la poudre se rapproche davantage de celle de l'oxyde magnétique. Au contact de l'eau, à froid, ce protoxyde ne s'altère que très lentement. En présence de l'oxygène, la réaction est la même que dans l'air. L'acide azotique nitreux le transforme partiellement en oxyde rouge et le dissout avec rapidité. Conservé dans un tube fermé rempli d'hydrogène, sa couleur ne s'altère pas.

« Si l'on porte ce protoxyde de manganèse à la température de 140 degrés et qu'on le projette dans l'air, chaque particule devient incandescente et se transforme en oxyde rouge Mn^3O^4. On obtient une gerbe d'étincelles analogues à celles produites par le protoxyde de fer pyrophorique. En un mot le protoxyde de manganèse obtenu par réduction dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone est pyrophorique à 140 degrés ». (Sur les oxydes métalliques de la famille du fer, par M. H. Moissan, *Annales de physique et de chimie*, 5e série, t. XXI, p. 199.)

D'une façon générale, nous pouvons dire que le protoxyde de manganèse est une poudre verte devenant momentanément plus pâle par la calcination. Sa densité d'après Rammelsberg est de 5,091. Il fond au rouge blanc en une masse verte et sans perdre d'oxygène. Il est donc indécomposable aux plus hautes températures que nous puissions produire. Lorsqu'il a été préparé à basse température, il absorbe peu à peu l'oxygène de l'air et prend alors une couleur brune. Il a d'autant moins d'affinité pour l'oxygène qu'il a été obtenu à une température plus élevée et qu'il est plus cohérent. Lorsqu'il a été fortement calciné, il peut rester à l'air pendant longtemps sans s'oxyder.

Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, il se transforme en oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4.

Au rouge blanc le protoxyde de manganèse est réduit par le charbon, mais l'hydrogène et l'oxyde de carbone restent sans action sur lui, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Calciné dans un courant d'hydrogène sulfuré, il donne de l'eau et du sulfure de manganèse.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE HYDRATÉ MnO,HO

Mn	61.89
O	17.94
HO	20.17
	100.00

Préparation. — Le protoxyde de manganèse hydraté est obtenu en décomposant un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude :

$$SO^3,MnO + KO,HO = MnO,HO + SO^3,KO.$$

Propriétés. — L'hydrate de protoxyde de manganèse est blanc. Au contact de l'air il se transforme rapidement en hydrate de sesquioxyde de couleur brune. Cette réaction a lieu à la température ordinaire.

Une calcination transforme également l'hydrate de protoxyde en oxyde intermédiaire. Le chlore et les corps oxydants accélèrent l'oxydation.

Le protoxyde de manganèse récemment précipité et encore à peine altéré se dissout entièrement dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. La dissolution dans l'ammoniaque seule est très peu stable; au contact de l'air elle se trouble en peu de temps et laisse lentement déposer la totalité du manganèse à l'état d'oxyde hydraté brun. L'oxydation du protoxyde se fait donc dans la liqueur ammoniacale, à peu près de la même façon que celle du protoxyde hydraté encore humide, exposé à l'air. L'oxydation est plus lente, mais tout aussi complète. Les sels ammoniacaux en excès ralentissent notablement l'oxydation, mais sans toutefois l'arrêter, ni l'empêcher d'être complète. Les dissolutions des sels doubles d'ammoniaque et de manganèse qui ne contiennent pas d'ammoniaque libre, se troublent à peine après plusieurs jours et ne laissent

déposer qu'une portion de manganèse à l'état d'oxyde brun, même après un contact prolongé avec l'air atmosphérique. La présence d'un excès d'ammoniaque paraît donc une condition nécessaire sinon de la suroxydation partielle, au moins de la suroxydation totale du protoxyde. Quelques sels doubles ammoniacaux sont même inaltérables à l'air aussi bien en dissolution qu'en cristaux.

Le protoxyde de manganèse ne se combine pas avec les alcalis. Avec les acides, avec les dissolutions salines, il se comporte comme base très énergique, toutes les fois qu'il est placé dans des circonstances telles qu'il ne peut pas se suroxyder rapidement; ainsi l'hydrate encore humide fixe l'acide carbonique de l'air, de même il précipite les oxydes de cobalt, de nickel et de cuivre de leurs dissolutions.

L'hydrate de protoxyde de manganèse se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégagement de chlore, il se dissout aussi facilement dans les autres acides en donnant le sel correspondant.

OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE Mn^3O^4

Mn^3	69.70
O^4	30.30
	100.00

L'oxyde rouge de manganèse naturel a reçu des minéralogistes le nom de *haussmannite*. On le trouve en petits cristaux octaédriques ou en masses cristallines ou grenues, fortement agrégées, d'un noir brunâtre et d'un éclat semi-métallique. Sa densité est alors 4,7; il a une dureté de 5 à 5,5 et fournit une poussière rouge brun.

Préparation. — On prépare cet oxyde en chauffant à l'air soit le protoxyde de manganèse, soit un oxyde plus oxygéné. Ainsi le sesquioxyde de manganèse fournit par sa calcination de l'oxyde rouge Mn^3O^4 et un équivalent d'oxygène :

$$3Mn^2O^3 = 2Mn^3O^4 + O.$$

Le bioxyde donne de l'oxyde rouge et deux équivalents d'oxygène :

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2.$$

On peut obtenir l'oxyde brun de manganèse à l'état de pureté en précipitant le chlorure ou le sulfate de protoxyde de manganèse par un carbonate alcalin, le précipité est lavé, par décantation à l'eau distillée un grand nombre de fois, séché, puis calciné au contact de l'air.

Enfin on peut encore obtenir l'oxyde rouge de manganèse en réduisant le sesquioxyde par l'hydrogène à une température voisine de 240 degrés.

Plusieurs chimistes se sont occupés de sa reproduction artificielle; nous indiquerons les procédés les plus importants :

M. Daubrée a reproduit cette espèce minéralogique en faisant passer de la vapeur d'eau sur du chlorure de manganèse chauffé au rouge.

M. Debray a obtenu le même oxyde en calcinant dans un creuset un mélange de sulfate de manganèse et de sulfate de potasse (*Comptes rendus*, t. LII, p. 985).

Voici le procédé indiqué par ce savant :

« On prépare un certain nombre d'oxydes cristallisés en calcinant à une haute température, dans un creuset de platine, un mélange de sulfates de ces oxydes et de sulfates alcalins. Les oxydes mis alors en liberté à une température très élevée dans le sulfate de potasse ou de soude fondu peuvent y cristalliser. Avec le sulfate de manganèse mélangé de potasse on obtient des cristaux assez volumineux d'oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4, mais ils sont tellement enchevêtrés les uns dans les autres, qu'il a été impossible d'en mesurer les angles avec assez d'exactitude pour conclure à leur identité avec les cristaux de haussmannite. Ils en ont toutefois la composition et la dureté ; la couleur de leur poussière est la même, seulement les cristaux artificiels sont transparents. »

On sait que M. Debray a appliqué ce procédé à la préparation de l'alumine, de l'oxyde magnétique de fer et de l'oxyde vert d'urane.

On peut encore préparer la haussmannite cristallisée en chauffant dans un têt à rôtir un mélange de chlorure de calcium et de protoxyde de manganèse ainsi que l'a conseillé M. Kuhlmann (*Comptes rendus*, t. LII, p. 1283).

Sainte-Claire Deville a obtenu, en faisant passer un courant très lent d'acide chlorhydrique sur de l'oxyde rouge amorphe, à la température du rouge naissant des cristaux de haussmannite. Il a pu, dans cette expérience, recueillir de petits octaèdres carrés dont l'angle de 104 à 105° permettait de les identifier complètement avec la haussmannite naturelle. (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 199.) Si la température s'élève au rouge vif, il y a formation de protoxyde de manganèse cristallisé.

M. Gorgeu a obtenu la *haussmannite* artificielle en maintenant le chlorure de manganèse fondu pendant plusieurs heures au sein d'une atmosphère oxydante chargée de vapeur d'eau.

« Pour réaliser ces conditions, on place un creuset de porcelaine[1], haut de $0^m,05$ environ, contenant le tiers de son volume de chlorure anhydre, dans un autre creuset haut de $0^m,05$ et recouvert d'une lame de platine, dont les bords à demi rabattus dépassent de quelques millimètres le grand creuset et qui ne reposent sur lui que par quelques points.

« Le tout est chauffé au-dessus d'un bec Bunsen ouvert de telle sorte que le chlorure soit maintenu au rouge cerise et que les gaz qui pénètrent dans l'intérieur de l'appareil ne soient pas réducteurs.

« Il faut éviter une température trop basse, parce que l'oxyde rouge pourrait être mélangé de sesquioxyde ou d'oxychlorure. Une température trop élevée,

1. Avec les creusets de platine les cristaux sont plus petits, mais purs ; ceux que l'on trouve sur la paroi externe des creusets de porcelaine atteignent parfois $0^{mm},5$, mais ils contiennent un peu de silice.

en provoquant un dégagement abondant de vapeurs de chlorure, apporterait aussi un obstacle à l'entrée des gaz extérieurs, qui sont les agents actifs dans ce procédé.

« Pendant toute la durée de l'expérience, il se dégage de l'acide chlorhydrique mêlé peut-être de chlore en petite quantité, et il se dépose sur les parois intérieure et extérieure du petit creuset une abondante cristallisation, formée d'octaèdres opaques et doués d'un vif éclat métallique.

« Les cristaux sont d'autant plus gros que l'on a prolongé davantage l'opération en prenant soin d'ajouter de temps en temps du chlorure, afin de remplacer celui qui a été sublimé ou décomposé.

« Une bonne préparation demande au moins cinq à six heures et ne doit être arrêtée, après la dernière addition de chlorure, qu'au moment où le dégagement d'acide chlorhydrique a presque cessé.

« L'oxyde rouge, débarrassé des parties légères à l'aide de quelques décantations rapides, est lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus de chlorure et séché au delà de 100°.

« Ainsi préparé, le produit obtenu présente tous les caractères de la haussmannite; soumis à l'action d'une forte chaleur, il ne change pas de poids, quand il a été préparé dans un creuset de platine; sa densité 4,80 prise sur des grains à peu près uniformes, sa dureté 5,5 ainsi que la couleur de sa poussière sont exactement les mêmes que celles de l'oxyde naturel; enfin cette identité est confirmée par la forme des cristaux.

« M. Émile Bertrand a constaté qu'ils dérivaient du prisme droit à base carrée, comme la haussmannite; qu'ils se présentent sous la forme d'octaèdres aigus b^1 surmontés de l'octaèdre obtus b^2, combinaison habituelle à l'oxyde naturel, enfin que les angles des produits artificiel et naturel sont absolument égaux.

« La présence simultanée des chlorures de potassium, de sodium, de calcium et de baryum ne modifie en rien les réactions qui se passent dans le creuset de platine, nécessaire dans cette expérience : les cristaux sont seulement plus petits, mais ils ne retiennent pas une quantité notable des bases ajoutées.

« On s'est assuré, par différentes épreuves, que la formation de l'oxyde rouge résultait de l'action combinée de la chaleur, de l'air et de la vapeur d'eau sur le chlorure de manganèse.

« Le chlorure, en effet, maintenu en fusion dans un courant de gaz inerte, d'acide carbonique, par exemple, n'éprouve sous la seule action de la chaleur aucune altération. Lorsque ce gaz est humide, le sel est bien décomposé avec dégagement d'acide chlorhydrique, mais les produits fixes formés sont du protoxyde vert, en partie amorphe, en partie cristallisé, et de l'oxychlorure manganeux : l'air sec dans les mêmes conditions n'agit que difficilement sur le chlorure, avec production d'oxyde octaédrique brillant et de chlore. Ce n'est enfin que par l'emploi d'un courant d'air chargé de vapeur d'eau que l'on voit les cristaux de haussmannite se produire facilement; il sort de l'appareil un mélange d'acide chlorhydrique et de chlore. » (Gorgeu, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XCVI, p. 1144.)

Enfin, nous ajouterons que M. Nordenskiœld a préparé la haussmaitenn cris-

tallisée par la dissolution de l'oxyde rouge de manganèse amorphe dans du borax fondu.

Propriétés. — L'oxyde rouge de manganèse cristallisé est d'un brun noir. Sa poudre est brune ou brun rouge. Sa densité à l'état cristallisé est 4,856; celle de l'oxyde amorphe est égale à 4,718.

L'oxyde rouge de manganèse est indécomposable par la chaleur; il est à peu près inattaquable par les acides étendus. Traité à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, il se dissout lentement avec dégagement de chlore :

$$Mn^3O^4 + 4HCl = 3MnCl + Cl + 4HO.$$

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et froid en donnant une solution rouge qui renferme à la fois du sulfate de protoxyde et de sesquioxyde :

$$Mn^3O^4 + 4\,(SO^3HO) = 4HO + 3SO^3{,}Mn^2O^3 + SO^3{,}MnO.$$

Si l'on vient à chauffer une semblable solution, le sulfate de sesquioxyde est décomposé et il se dégage de l'oxygène.

L'acide oxalique et l'acide phosphorique très concentré et bouillant ont une action analogue.

En présence d'acide sulfurique étendu et bouillant, l'oxyde rouge de manganèse donne du sulfate de protoxyde et 38 % de peroxyde de manganèse :

$$Mn^3O^4 + 2SO^3{,}HO = 2SO^3{,}MnO + MnO^2 + 2HO.$$

On peut donc considérer l'oxyde rouge de manganèse comme une combinaison de sesquioxyde et de protoxyde de manganèse ($Mn^2O^3 + MnO$) ou encore comme une combinaison de deux équivalents de protoxyde de manganèse et d'un équivalent de bioxyde ($2MnO + MnO^2$).

L'acide azotique bouillant dédouble l'oxyde rouge en protoxyde et en bioxyde suivant l'équation suivante :

$$Mn^3O^4 = 2MnO + MnO^2.$$

Lorsqu'on précipite par un alcali une dissolution d'oxyde rouge, il se produit un précipité brun d'oxyde hydraté.

Les dissolutions alcalines étendues sont sans action sur l'oxyde rouge même à l'ébullition. Sur cet oxyde et sur les oxydes supérieurs, les alcalis n'agissent facilement que par voie sèche : l'oxyde est alors transformé en acide manganique. Par voie humide et en présence d'une liqueur alcaline le chlore transforme rapidement l'oxyde en acide permanganique.

L'oxyde rouge ne forme pas de sels particuliers, ainsi que nous l'avons vu plus haut, lorsqu'on cherche à le combiner aux acides.

La variété d'oxyde de manganèse Mn^3O^4, obtenue par réduction, par l'hydrogène, diffère de l'oxyde de même composition préparé à haute température, en

ce que chauffée modérément dans une capsule de platine au contact de l'air, elle repasse à l'état de sesquioxyde Mn^2O^3. Et ce sesquioxyde, s'il est fortement calciné, peut à son tour reproduire de l'oxyde rouge Mn^3O^4, oxyde qui alors est stable et n'absorbe plus d'oxygène au contact de l'air, à quelque température qu'il soit porté. (H. Moissan.)

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE ANHYDRE Mn^2O^3

Mn^2	69.70
O^3	30.30
	100.00

Les minéralogistes désignent cet oxyde sous le nom de *braunite*. Son hydrate naturel porte les noms de *manganite* ou d'*acerdèse*. La braunite se présente en petits cristaux ou masses cristallines d'un gris noir, qu'on trouve en filons irréguliers dans les roches porphyriques. Sa densité est 4,75 à 4,82, sa dureté 6,5; elle fournit une poussière brun noir.

L'acerdèse ou manganite se rencontre à l'état cristallisé, fibreux ou massif. Elle est d'un gris foncé presque noir et possède parfois un aspect très brillant. Le plus souvent elle se présente sous la forme de prismes cannelés à 4 ou à 8 faces appartenant au type orthorhombique. Sa densité varie de 4,2 à 4,4, sa dureté est de 4, elle raye le spath fluor et elle fournit une poussière brune. Le nom d'acerdèse (peu profitable) lui a été donné pour indiquer que par comparaison avec la pyrolusite, cet oxyde rouge ne fournit qu'un faible dégagement de chlore en présence de l'acide chlorhydrique et très peu d'oxygène par sa calcination.

Préparation. — Le sesquioxyde de manganèse se forme sous l'action prolongée du rouge sombre sur le bioxyde de manganèse ou sur l'azotate de protoxyde :

$$2AzO^5MnO = Mn^2O^3 + 2AzO^4 + O.$$

D'après Schneider, il se produit également lorsqu'on calcine des oxydes inférieurs dans une atmosphère d'oxygène.

M. Moissan l'a obtenu en réduisant à 230 degrés du bioxyde de manganèse par un courant d'hydrogène sec.

Propriétés. — Le sesquioxyde de manganèse anhydre est presque noir, il est insoluble dans l'eau, la chaleur le décompose partiellement; au rouge vif il se transforme en oxyde rouge en perdant 3,39 °/₀ d'oxygène. Il se peroxyde difficilement, par grillage au rouge sombre et jamais d'une façon complète. Sa densité, d'après Rammelsberg, est de 4,325.

L'action des acides sur le sesquioxyde est la même que sur l'oxyde rouge; cependant l'acide chlorhydrique un peu concentré l'attaque plus facilement que ce dernier; il se dissout lentement à froid dans cet acide, en donnant une

liqueur brune qui se décolore peu à peu sous l'influence d'une douce chaleur en dégageant du chlore :

$$Mn^2O^3 + 3HCl = 3HO + 2MnCl + Cl$$

Les acides sulfurique et azotique étendus le transforment en sels manganeux et peroxyde de manganèse. L'acide sulfurique concentré le dissout en produisant un liquide rouge pouvant être employé comme oxydant. Cette solution de sulfate de sesquioxyde se décompose lentement à l'ébullition en donnant de l'oxygène et du protoxyde de manganèse.

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE HYDRATÉ Mn^2O^3,HO

Mn^2O^3	89.79
HO	10.21
	100.00

Préparation. — Cet hydrate se produit par l'oxydation à l'air de l'hydrate de protoxyde précipité.

On l'obtient encore, mélangé d'un peu d'hydrate de peroxyde, en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension un excès de carbonate manganeux.

Il se forme du protochlorure de manganèse et du sesquioxyde hydraté, sur lequel le chlore continuerait à agir, si l'on n'avait pas l'attention d'arrêter le courant de gaz avant la décomposition complète du carbonate. On obtient ainsi un mélange de sesquioxyde hydraté et de carbonate non décomposé que l'on traite par l'acide acétique étendu et froid ou par l'acide sulfurique faible. Le carbonate et l'excès de protoxyde se dissolvent, et l'on n'a plus que le sesquioxyde complètement pur. (Berthier.)

Carius a indiqué, pour préparer le sesquioxyde de manganèse, un procédé qui consiste à chauffer du bioxyde de manganèse très divisé avec de l'acide sulfurique concentré. Quand le mélange est devenu fluide et a pris une teinte verte, on le traite par l'eau, on lave avec soin et l'on sèche le précipité à 100° (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 53.)

Propriétés. — Le sesquioxyde de manganèse hydraté artificiel est une poudre brun foncé. Avec les acides il se comporte comme l'oxyde anhydre ; pur, sans mélange de protoxyde, il est insoluble dans l'acide sulfurique étendu et légèrement chauffé. Lorsqu'il contient une petite quantité de protoxyde, il produit une solution violette. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et donne du sulfate de sesquioxyde de manganèse de couleur verte.

L'hydrate naturel ou *manganite* est noir ; il a beaucoup d'analogie avec le bioxyde. Cependant sa poudre est brune comme l'hydrate précipité. On le distinguera facilement du peroxyde à la trace brune qu'il laisse sur la porcelaine tandis que la trace du bioxyde est noire. Ce minéral contient :

	Vauquelin.	Berthier.	Klaproth.	Turner.
	—	—	—	—
Sesquioxyde de manganèse.	82	81,7	92,75	89,9
Sesquioxyde de fer. . . .	0	5,5	traces	traces
Eau	5	7,8	7	10,1
Carbonate de chaux. . . .	7	»	»	»
Silice.	6	5,0	»	»
	100	100,0	99,75	100,0

On a rencontré cet hydrate à Laveline dans les Vosges; il s'y trouvait à l'état amorphe. On ne peut s'en servir pour la préparation de l'oxygène, mais les verriers peuvent en tirer parti ainsi que les fabricants de chlore. C'est cette variété qui a été analysée par Vauquelin et Berthier. Klaproth a examiné un échantillon très pur, se présentant en beaux cristaux et recueilli à Ilefeld, près du Hartz.

BIOXYDE DE MANGANÈSE MnO^2

Mn	63.28
O^2	36.72
	100.00

Le bioxyde de manganèse est le principal minerai de ce métal. Il est connu dans le commerce sous le nom de *manganèse* et les minéralogistes l'appellent *pyrolusite*. On lui a parfois donné la dénomination impropre de *peroxyde*.

Le bioxyde de manganèse naturel était employé longtemps avant les expériences de Scheele par les verriers et les fabricants d'émaux, qui en ignoraient la nature. La ressemblance extérieure de ce minéral avec l'oxyde de fer magnétique lui avait fait donner par les anciens chimistes le nom de *magnesia nigra*, magnésie noire. Nous avons vu précédemment que c'est aux belles recherches de Scheele que l'on doit de connaître la nature de ce composé et par suite l'existence du manganèse comme corps simple métallique.

Préparation. — 1° Le bioxyde de manganèse peut être produit artificiellement lorsqu'on mêle de l'oxyde rouge de manganèse avec du chlorate de potasse et qu'on chauffe le mélange jusqu'à fusion en le maintenant quelque temps à cette température. Après refroidissement on épuise la masse par l'eau, le bioxyde reste à l'état insoluble, et est lavé avec soin. Une température trop élevée peut le décomposer; il se dégage alors de l'oxygène et il reste du sesquioxyde. Afin d'éviter cette élévation de température, il est bon d'employer un excès de chlorate de potasse.

2° On obtient encore le bioxyde de manganèse anhydre en calcinant l'azotate de protoxyde, en reprenant par l'acide azotique pur et en calcinant modérément de nouveau. Ce procédé indiqué par Berthier fournit un bioxyde de manganèse très pur. Voici comment il doit être modifié lorsque l'on veut obtenir cet oxyde au moyen de la pyrolusite. Un mélange de bioxyde de manganèse

du commerce pulvérisé et de chlorhydrate d'ammoniaque est calciné au rouge dans un creuset de terre. On reprend le résidu par l'eau et l'on obtient ainsi une solution renfermant du chlorure de manganèse, des chlorures de magnésium, de calcium et de métaux alcalino-terreux ; on y ajoute de l'acide azotique et l'on fait bouillir dans un ballon. On doit continuer l'ébullition jusqu'au moment où la liqueur, rendue fortement acide, ne précipite plus par l'azotate d'argent; les chlorures sont alors transformés en azotates. On évapore ensuite à siccité dans une capsule de platine et l'on calcine pour décomposer l'azotate de manganèse en bioxyde. On n'a pas à craindre de trop chauffer, car en reprenant par l'acide azotique concentré et chaud on transforme en azotates tous les oxydes qui ont pu se former, sauf le bioxyde de manganèse. On lave ensuite avec soin, on jette sur un filtre et l'on sèche à 120°.

M. Gorgeu a obtenu des cristaux de bioxyde de manganèse possédant tous les caractères du bioxyde naturel, en chauffant longuement, à une température de 155 à 162°, de l'azotate de manganèse dans une fiole de verre maintenue dans un bain d'huile ou de paraffine.

(Gorgeu, Sur la production artificielle du bioxyde de manganèse, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVIII, p. 796.)

3° En calcinant du carbonate de manganèse en présence de l'air, à partir de 260°, on obtient encore du bioxyde de manganèse anhydre. Le rendement maximum en bioxyde est produit par l'action continue d'une température de 300°. Le résidu renferme alors un mélange de bioxyde et de protoxyde dans les proportions de $2MnO^2+MnO$. Si la température s'élève, il y a dégagement d'oxygène et production de l'oxyde Mn^3O^4. Le mélange des deux oxydes MnO^2 et MnO est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout facilement le protoxyde. (Forchhammer, Reissig.)

4° Gœbel a indiqué comme moyen de préparation du bioxyde de manganèse de fondre avec précaution du chlorate de potasse mélangé de carbonate manganeux. Ce procédé est analogue à celui que nous avons indiqué précédemment.

5° Enfin Fischer a remarqué que dans la décomposition par la pile d'une solution étendue d'un sel de protoxyde de manganèse, il se déposait du bioxyde au pôle positif.

Propriétés. — Le bioxyde de manganèse naturel est d'une couleur gris d'acier; il a l'éclat métallique. Il se présente parfois en cristaux bien nets, parfois en masses cristallines radiées. Sa forme est voisine de celle du sesquioxyde Mn^2O^3; on rencontre même des cristaux de pyrolusite formés extérieurement de bioxyde et intérieurement de sesquioxyde.

Chauffé fortement dans une cornue de terre (fig. 5) le bioxyde de manganèse laisse dégager le tiers de l'oxygène qu'il contient et passe à l'état d'oxyde rouge :

$$3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$$

Un kilogramme de bioxyde de manganèse pur peut donner ainsi 85 litres d'oxygène. Le manganèse du commerce de bonne qualité donne environ 60 à 65 litres d'oxygène renfermant une petite quantité d'azote et d'acide carbonique.

Dans cette décomposition le bioxyde passe d'abord au rouge naissant à l'état de sesquioxyde en perdant de l'oxygène, puis par une plus grande élévation de

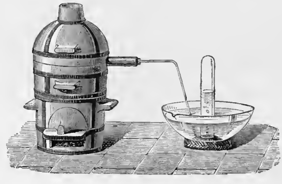


Fig. 5.

température il abandonne une nouvelle quantité d'oxygène et laisse de l'oxyde rouge comme résidu :

$$2\,MnO^2 = Mn^2O^3 + O$$
$$3\,Mn^2O^3 = 2\,Mn^3O^4 + O$$

Enfin, chauffé au rouge blanc, le bioxyde de manganèse d'après Geuther se transforme complètement en protoxyde. Par sa calcination dans un creuset brasqué Berthier a recueilli 82 °/₀ de protoxyde de manganèse.

Si dans la calcination du bioxyde on ajoute des substances végétales ou animales telles que du sucre, de l'acide tartrique, de l'acide oxalique, ces matières sont détruites par l'oxygène du bioxyde qui est ramené à l'état de protoxyde sans dégagement d'oxygène.

Le bioxyde de manganèse est décomposé par les acides ; à froid il se transforme en sesquioxyde, mais par une élévation de température il fournit du protoxyde de manganèse. Ce dernier corps se dissout dans l'acide en donnant un sel de protoxyde.

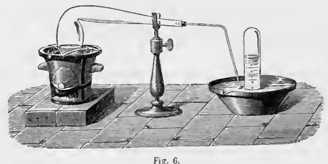


Fig. 6.

Le bioxyde de manganèse chauffé avec de l'acide sulfurique donne du sulfate de protoxyde et de l'oxygène (fig. 6). On sait que cette réaction est peu em-

ployée à cause de la température assez élevée à laquelle on doit porter le mélange :

$$MnO^2 + SO^3HO = HO + SO^3MnO + O$$

L'acide sulfureux en solution dans l'eau donne avec le bioxyde de manganèse un mélange d'hyposulfate et de sulfate.

Les réactions sont représentées par les équations suivantes :

$$MnO^2 + SO^2 = SO^3,MnO.$$
$$2SO^2 + MnO^2 = S^2O^5,MnO.$$
$$3SO^2 + 2MnO^2 = SO^3,MnO + S^2O^5,MnO.$$

L'acide chlorhydrique décompose le bioxyde de manganèse en produisant du gaz chlore et du chlorure de manganèse (1) (fig. 7) :



$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$$

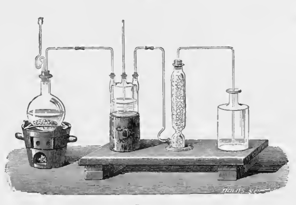


Fig. 7.

Dans l'acide chlorhydrique concentré et froid le bioxyde de manganèse se dissout en fournissant une solution brune qui dégage facilement du chlore et d'où l'eau précipite le bioxyde hydraté. L'addition de chlorures alcalins donne de la stabilité à la solution.

1. C'est au moyen de cette réaction que Scheele a isolé le chlore et voici en quels termes ce savant rapporte cette découverte à l'Académie des sciences de Stockholm.

« L'acide muriatique dépouillé du phlogistique qui est une de ses parties constituantes, ne s'unit avec l'eau qu'en très petite quantité, et ne la rend pas fort acide ; mais aussitôt qu'il rencontre une substance phlogistique, il redevient un véritable muriatique. C'est dans son état élastique que se découvrent le mieux les qualités de cet air ; on met au bain de sable une cornue de verre, dans laquelle on a versé de l'acide muriatique sur le manganèse ; on y adapte de petits ballons de la contenance d'environ 12 onces d'eau, dans lesquels on met à peu près 2 gros d'eau, sans autre lut qu'une bande de papier gris au col de la cornue : au bout d'un quart d'heure on aperçoit l'air jaune dans ce ballon qu'on enlève. Si le papier a été bien posé, l'air sort avec force ; on ferme aussitôt le ballon et on en met un autre. On peut aussi remplir plusieurs ballons avec l'acide muriatique déphlogistiqué ; mais il faut arranger la cornue de manière que les gouttes qui s'élèveraient jusqu'à son col puissent y retomber.

L'acide azoteux et le bioxyde d'azote transforme le bioxyde de manganèse en azotate. (Kastner.)

L'acide azotique ne paraît pas attaquer le bioxyde de manganèse. Cependant à chaud comme à froid, en présence d'une matière organique, il se forme de l'azotate de manganèse.

Le bioxyde de manganèse décompose partiellement l'acide oxalique, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de l'oxalate de protoxyde.

Chauffé à l'abri de l'oxygène avec des alcalis caustiques, de la potasse ou de la soude, le peroxyde de manganèse se dédouble en acide manganique et en hydrate de sesquioxyde :

$$3MnO^2 + KO,HO = MnO^3,KO + Mn^2O^3,HO.$$

La même réaction faite au contact de l'air ne fournit que du manganate de potasse :

$$MnO^2 + O + KO,HO = MnO^3,KO + HO.$$

La première de ces réactions a amené quelques chimistes à considérer le bioxyde de manganèse comme une combinaison de sesquioxyde de manganèse et d'acide manganique.

L'eau sert à retenir les vapeurs de l'acide. Je prends plusieurs ballons pour n'être pas obligé de répéter à chaque expérience une pareille distillation. Il ne faut pas en employer de gros, parce qu'à chaque fois qu'on les ouvre, il se dissipe à l'air une bonne partie de l'acide.

« Ce que j'ai soumis à l'examen dans cet acide muriatique déphlogistiqué, était dans le col du ballon que j'avais bouché :

A. Le bouchon a jauni comme par l'eau forte.

B. Le papier bleu de tournesol est devenu presque blanc ; toutes les fleurs rouges bleues et jaunes, même les plantes vertes, ont jauni en peu de temps, et l'eau du ballon a été changée en un pur acide muriatique faible.

C. Les alkalis ni les acides n'ont pu rétablir les couleurs des fleurs et des plantes.

D. Les huiles exprimées et les graisses animales qu'on a exposées dans le col du ballon, ou dont on l'a enduit, ont pris en peu de temps la consistance de la thérébenthine.

E. Le cinabre a blanchi à sa surface, et, lavé dans l'eau, y a laissé une dissolution de muriate mercuriel corrosif, mais le soufre n'a pas été altéré.

F. Le vitriol de mars est devenu rouge et déliquescent ; ceux de cuivre et de zinc n'ont pas changé.

G. La limaille de fer qu'on avait mise dans le ballon y a été dissoute, lorsqu'on a évaporé la dissolution jusqu'à siccité, et distillé avec de l'acide vitriolique, il a passé de l'acide muriatique pur qui ne dissolvait pas l'or.

H. Tous les métaux ont été attaqués ; c'est une chose à remarquer relativement à l'or, que sa dissolution dans cet acide déphlogistiqué, donne à l'alkali volatil, de l'or fulminant.

J. Si l'on met au col du ballon quelques gouttes d'esprit de sel ammoniac préparé par la chaux, on aperçoit un nuage blanc, des bulles d'air qui s'échappent de ces gouttes et produisent cette vapeur en crevant.

K. L'alkali fixe a formé du sel commun, qui a décrépité sur les charbons, mais n'a point détonné.

L. Dans cet acide l'arsenic blanc est devenu déliquescent.

M. Les insectes y sont morts immédiatement.

N. Le feu s'est éteint sur-le-champ. »

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE

L'action de l'hydrogène sec et pur sur le bioxyde de manganèse maintenu à des températures déterminées, présente des résultats assez curieux, qui, comparés à ceux fournis par la réduction des oxydes de fer, de cobalt, de nickel et de cuivre, permet d'énoncer la proposition suivante : Lorsque l'on réduit un peroxyde par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, on obtient, pour une suite de températures successives, différents oxydes intermédiaires entre le peroxyde et le corps stable dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, à la température maximum de la réduction ([1]).

Le bioxyde de manganèse employé dans ces recherches avait été préparé par la calcination de l'azotate. Pour l'obtenir, on traite un excès de carbonate de manganèse par de l'acide azotique pur, on fait cristalliser l'azotate de protoxyde de manganèse, qui est séparé des eaux mères et calciné légèrement. Le résidu est finement broyé au mortier d'agate, lavé à l'eau bouillante et séché à 200 degrés.

L'oxyde de manganèse est placé ensuite dans un tube en U traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. Ce petit appareil se trouvait dans un bain de nitrates fondus, dont un thermomètre indiquait la température.

A 280 degrés, le bioxyde de manganèse ne peut plus exister dans une atmosphère d'hydrogène à la pression ordinaire ; il se réduit tout à coup. La chaleur développée par la combinaison de son oxygène avec l'hydrogène est assez grande pour que toute la masse devienne incandescente, et, grâce à un excès d'hydrogène, la réduction ne s'arrête ni au sesquioxyde, ni à l'oxyde rouge, mais elle va de suite jusqu'à l'oxyde stable à haute température dans l'hydrogène, jusqu'au protoxyde de manganèse.

Si, au lieu de porter de suite le bain de nitrates fondus à 280 degrés, on le chauffe graduellement, on voit la réduction commencer vers 230 degrés, et en maintenant constante cette température, on obtient une poudre de couleur marron foncé dont la composition répond à la formule Mn^2O^3.

Ce corps dégage de l'oxygène avec l'acide sulfurique bouillant et produit à froid, avec l'acide chlorhydrique, du sesquichlorure de manganèse. Ce sesquichlorure est décomposable par l'ébullition ou un excès d'eau et donne un précipité brun par l'ammoniaque répondant à la formule Mn^2O^3,HO.

Le premier composé obtenu par réduction est du sesquioxyde de manganèse.

Si l'on élève la température de 10 degrés, on obtient une poudre de couleur plus claire qui présente les caractères de l'oxyde salin Mn^3O^4. Elle diffère cependant de l'oxyde Mn^3O^4 obtenu à haute température en ce que, chauffée modérément dans une capsule de platine au contact de l'air, elle repasse à l'état de sesquioxyde Mn^2O^3. Et ce sesquioxyde, s'il est fortement calciné, peut à son tour reproduire l'oxyde salin Mn^3O^4, oxyde salin qui alors est stable et n'ab-

1. Recherches sur les oxydes métalliques de la famille du fer, par M. H. Moissan. *Annales de chim. et de phys.* (5), t. XXI, p. 23.

sorbe plus d'oxygène au contact de l'air à quelque température qu'il soit porté. Nous avons déjà insisté sur le changement de propriétés que l'oxyde Mn^3O^4 peut présenter suivant la température à laquelle il a été préparé.

En maintenant à 260 degrés, dans l'appareil que nous avons décrit plus haut, l'oxyde salin obtenu précédemment, on le voit se transformer rapidement en une poudre verte présentant la composition du protoxyde de manganèse ; seulement ce protoxyde ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, est beaucou plus oxydable que le protoxyde cristallisé. Il est pyrophorique à la température de 140 degrés. (H. Moissan.)

MM. Wright et Luff (*Chem. News*, t. XXXIII, p. 504), en étudiant l'action de différents réducteurs sur les oxydes de manganèse et sur des combinaisons d'oxydes analogues à celles obtenues par M. Gorgeu, ont trouvé que ces composés se réduisaient aux températures suivantes :

	Mn^7O^{13} amorphe.	$Mn^{15}O^{28}$ cristallin.	Mn^5O^7 amorphe.	Mn^3O^4 amorphe.	MnO amorphe.
	—	—	—	—	—
Oxyde de carbone. . . .	15°	87°	97°	240°	pas à 600°
Hydrogène.	145°	190	240	265	—
Charbon.	260°	390	410	450	—
Chaleur seule..	260°	390	rouge blanc	irréductible	—

Nous ajouterons que la température de réduction d'un oxyde, varie pour le même réducteur avec les conditons thermiques dans lesquelles l'oxyde a été obtenu. En général, plus l'oxyde aura été préparé à haute température et plus il se réduira difficilement.

EMPLOIS DU BIOXYDE DE MANGANÈSE

Le bioxyde de manganèse a de nombreux emplois tant en industrie qu'en chimie. Il peut servir à préparer le manganèse métallique et toutes les autres combinaisons de ce métal. Dans certaines conditions il peut être employé comme oxydant, et cette importante propriété a déjà été utilisée industriellement.

Depuis très longtemps les verriers s'en servent pour blanchir la pâte de verre en fusion dans les creusets, de là son nom de savon des verriers. Il joue dans ce cas un double rôle; il brûle d'abord les matières charbonneuses provenant de la flamme, qui peuvent noircir le verre. De plus on sait que si les matières premières employées contiennent du fer, le silicate double obtenu prend la teinte du verre à bouteilles. En ajoutant une quantité convenable de bioxyde de manganèse, on fait disparaître cette teinte, soit parce que le manganèse, en cédant de l'oxygène au fer, le fait passer à l'état de sesquioxyde qui colore peu le verre, soit plus probablement, comme le pense Liebig, parce que le silicate de sesquioxyde de manganèse violet a une couleur complémentaire de celle du silicate de protoxyde de fer. Dans ce cas le mélange des deux couleurs reproduit du blanc. Si l'on ajoute une trop grande quantité de bioxyde, le verre prendra

nécessairement la teinte du silicate de manganèse, il restera coloré en rose ou en violet. Un centième de ce composé suffit en effet pour donner à toutes les matières vitreuses une belle teinte violette assez foncée. Cette propriété le fait employer dans la fabrication des émaux, des pierres précieuses factices et des verres colorés.

On emploie aussi le bioxyde de manganèse pour colorer en brun quelques couvertes de poteries communes, et pour la gravure sur les poteries blanches dites anglaises. Dans ce cas, on le prépare en calcinant à une douce chaleur un mélange de carbonate de manganèse, d'oxyde brun de cuivre et d'oxyde de cobalt. On obtient ainsi une poudre d'un noir velouté très beau qui résiste bien à la chaleur.

Enfin la fabrication industrielle du chlore consomme de très grandes quantités de bioxyde de manganèse. Il est inutile de rappeler combien d'industries utilisent cette préparation : production des hypochlorites de chaux, de soude et de potasse, des chlorates de chaux, de potasse et de baryte; fabrication du permanganate de potasse, du ferricyanure de potassium, de l'hydrate de chloral, du chloroforme, etc., etc.

COMPOSITION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE NATUREL

Le bioxyde de manganèse naturel contient toujours des matières étrangères et l'oxygène qu'il fournit peut renfermer des quantités variables d'azote et d'acide carbonique.

MM. Sainte-Claire Deville et Debray, chargés par le gouvernement russe d'une étude sur la métallurgie du platine, furent amenés dans le cours de leurs recherches à étudier minutieusement la composition du bioxyde de manganèse. Voici ce que rapportent ces deux savants à ce sujet :

« Tout le monde sait, depuis Scheele, que l'oxygène obtenu du manganèse contient de l'azote, et que ce gaz se dégage au commencement de la préparation. Berzélius avait même observé que le gaz du manganèse possédait une légère odeur nitreuse, odeur que nous avons bien souvent observée dans l'ozone. Mais comme le gaz recueilli à une époque quelconque de la préparation de l'oxygène contient toujours de l'azote, nous avons dû chercher dans le manganèse lui-même la matière très stable qui fournit un gaz dont la présence pouvait être gênante dans nos opérations métallurgiques.

« Les manganèses que nous avons examinés jusqu'ici contiennent tous de notables quantités d'eau, 60 kilogrammes de manganèse de Giessen donnent 5 kilogrammes d'eau dont la réaction est sensiblement acide. Si l'on évapore cette eau après l'avoir exactement saturée avec de la potasse pure, on obtient 15 grammes de nitrate de potasse et 5 grammes environ de chlorure de potassium. L'absence des nitrites dans les sels cristallisés nous fait penser que le chlore et l'acide hyponitrique sont les deux produits gazeux qui se sont condensés.

« Il paraît donc bien probable que le manganèse doit contenir de l'acide nitrique, à moins que l'ammoniaque, subissant au contact de l'oxygène et du

manganèse une combustion totale analogue à celle qui se produit dans la célèbre expérience de M. Kuhlmann, ne soit l'origine de l'acide nitrique condensé. Nous avons lavé avec de l'acide sulfurique faible 250 grammes de manganèse finement pulvérisé, et nous n'avons trouvé dans la solution que 4 milligrammes d'ammoniaque que les deux litres d'eaux distillés employés avaient bien pu y apporter.

« En faisant bouillir 500 grammes de manganèse de Giessen pulvérisé avec un ou deux litres d'eau et 10 grammes de carbonate de potasse, traitant la liqueur filtrée par de l'acide acétique en très léger excès et faisant évaporer à sec, on obtient un résidu salin qui, traité par l'alcool à 90 degrés et bouillant, lui abandonne du nitre qui cristallise par le refroidissement.

« Enfin, en faisant digérer 500 grammes de ce manganèse avec de l'eau pure et évaporant la solution filtrée, on obtient un dépôt salin qui a la composition suivante :

Sulfate de chaux	105
Chlorure de calcium	205
Chlorure de magnésium	84
Chlorure de sodium	174
Nitrate de soude	353
Nitrate de potasse	629
	1,548

« Chaque kilogramme de ce manganèse abandonne donc à l'eau $3^{gr},096$ de substances solubles tout à fait neutres. On est averti de la présence des nitrates dans ces matières par une circonstance importante à observer dans l'analyse. Quand on veut chasser par la chaleur l'acétate et l'oxalate d'ammoniaque qu'on a introduits pendant l'opération, il se manifeste dans les derniers moments une vive combustion et une déflagration assez forte pour que, même en couvrant les vases avec un entonnoir, on ne puisse toujours éviter des pertes.

« On a de la peine à s'expliquer la formation du bioxyde de manganèse naturel qui ne se produit jamais par oxydation directe, et que nous ne pouvons obtenir dans nos laboratoires que par la décomposition de l'acide manganique et du nitrate de manganèse. Notre analyse nous ferait croire de préférence que le manganèse dérive du nitrate. De plus le nitrate de manganèse neutre ou acide, dissous dans l'eau et chauffé en vases clos vers 150 degrés, laisse déposer du bioxyde noir, miroitant, mamelonné comme certains manganèses naturels, mais nullement cristallisé. Cette expérience que M. de Sénarmont a faite et que nous avons répétée, étant rapprochée de la présence de l'acide nitrique dans le manganèse naturel, donne beaucoup de probabilités à l'opinion que nous venons d'émettre.

« En essayant le pouvoir comburant de l'oxygène au moment où il commençait à se dégager, nous avons eu plusieurs fois, avec une certaine variété de manganèse, une explosion très violente. Nous ne pouvons expliquer cette explosion que par la présence de matières organiques mélangées accidentellement ou par fraude au manganèse. Il sera donc toujours prudent d'essayer les

gaz au moyen d'une petite éprouvette quand on préparera de l'oxygène avec un manganèse qu'on n'aura pas encore expérimenté.

« Du reste, la préparation de l'oxygène pur en grande abondance et à un prix relativement assez bas, au moyen de bioxyde de manganèse, nous paraît aujour d'hui un problème résolu économiquement. » (Sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse naturel, par Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 868. — 1860.)

Peu de temps après la publication de ce travail, M. Boussingault fit aussi remarquer que certains échantillons de bioxyde de manganèse pouvaient renfermer de petites quantités de nitrates amenées par les eaux de lavage de ces minerais. (Boussingault. Sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 890.)

Voici l'analyse de quelques variétés de bioxyde de manganèse naturel.

	Crettnich.	Timor.	Calvéron.	Moravie.	
	—	—	—		
Bioxyde de manganèse. .	93,8	84,0	72,7	92,25	97,8
Sesquioxyde de fer. . . .	1,0	2,0	1,0	0,00	0,0
Oxyde de cuivre.	trace	trace	trace	0,00	0,0
Carbonate de chaux. . .	0,0	9,0	24,0	0,00	0,0
Silice.	4,0	4,0	1,2	0,00	0,5
Baryte.	0,0	0,0	0,0	0,00	0,5
Eau.	1,2	1,0	1,1	0.50	1,1
	100,0	100,0	100,0	99,75	99,9
	Berthier.			Klaproth.	

On trouve assez souvent dans les oxydes de manganèse des traces de baryte qui avaient déjà été signalées par Scheele. Mais certaines variétés, ainsi que Vauquelin l'a constaté pour celle de Romanèche, près de Mâcon, en renferment de grandes quantités. Nous donnons ici la composition de quelques minerais de ce genre.

	Périgueux.	Romanèche.		
	—	Compact.	Terreux.	
		—		
Bioxyde de manganèse. . .	71,6	75,9	77,0	78,2
Sesquioxyde de fer.	6,8	1,5	0,0	0,0
Baryte.	4,6	16,0	12,8	16,7
Silice.	10,0	2,6	5,6	0,0
Eau.	7,0	3,0	4,6	4,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

Cette variété de bioxyde de manganèse barytique nommé psilomélane, contient souvent, à l'état de mélange, de l'argile, de l'hydrate de sesquioxyde de fer, de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse et du peroxyde de manganèse.

BIOXYDE DE MANGANÈSE HYDRATÉ

On connait plusieurs hydrates de bioxyde de manganèse ; l'hydrate

$$4MnO^2,HO$$

se forme par l'action de l'acide azotique concentré et bouillant sur le sesquioxyde hydraté. Il se présente en masses denses d'un brun noir, à cassure fibreuse

L'évaporation d'une solution de bromate de protoxyde donne lieu à la formation d'un hydrate $5MnO^2,HO$, qui perd toute son eau à 200°. (Rammelsberg.)

Quand on fait passer du chlore en excès à travers du carbonate de manganèse tenu en suspension dans l'eau, il se produit une poudre noire. Cette poudre, qu'on lave à l'acide acétique et à l'eau pour lui enlever l'excès de de carbonate de protoxyde, renferme

$$2MnO^2,HO \text{ ou } 3MnO^2,2HO \text{ (Berthier.)}$$

C'est le même hydrate qu'on obtient en précipitant un sel de protoxyde par de l'hypochlorite de chaux ou de soude. Poudre ténue d'un brun foncé, formée de petites écailles brillantes qui laissent une tache sur les doigts. Au rouge sombre cet hydrate perd de l'eau et en même temps de l'oxygène. C'est un oxydant des plus actifs.

Enfin Forchhammer a obtenu l'hydrate MnO^2,HO en faisant bouillir le sesquioxyde hydraté avec de l'acide azotique étendu. Mitscherlich avait obtenu le même hydrate en décomposant les manganates ou les permanganates par l'eau ou par les acides.

Dans le cours de ses recherches sur l'acide manganeux, recherches sur lesquelles nous aurons à revenir en parlant de la propriété acide du bioxyde de manganèse, M. Gorgeu a observé sur cet oxyde pur, un fait assez curieux, constaté par M. Péan de Saint-Gilles à l'égard de l'oxyde de fer modifié par la chaleur.

Au moment où, par suite des lavages, l'eau au sein de laquelle se trouve le bioxyde n'est plus acide, une quantité notable de celui-ci forme avec l'eau une liqueur brune qui, trouble à la lumière réfléchie, semble au contraire parfaitement claire à la lumière réfractée. Cette espèce de dissolution passe sans être décomposée à travers un filtre en papier ou une mince couche d'amiante, et ne se trouble ni par l'agitation, ni par un repos prolongé de plusieurs jours et même de plusieurs semaines : il suffit, au contraire, d'ajouter à la dissolution de très petites quantités de certains corps, tels que l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, la potasse, l'ammoniaque ou l'eau de baryte, pour que de suite elle se trouble et redevienne incolore après avoir déposé le bioxyde qui lui communiquait sa couleur brune. (A. Gorgeu. Sur l'acdie manganeux, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXVI, p. 155.)

PROPRIÉTÉ ACIDE DU BIOXYDE DE MANGANÈSE

Le bioxyde de manganèse peut, dans certaines conditions, se conduire comme un corps acide, neutraliser les bases et fournir des sels bien cristallisés. L'hydrate de bioxyde de manganèse bien lavé, mis en suspension dans l'eau, produit une effervescence avec les carbonates de chaux et de baryte.

Les sels obtenus correspondent à un hydrate dont la formule serait :

$$5MnO^2,HO = (Mn^5O^{10})HO.$$

Cette curieuse propriété du bioxyde de manganèse a été mise en évidence par M. Gorgeu, dans un intéressant mémoire publié aux *Annales de physique et de chimie* (Sur l'acide manganeux (3e série), t. LXVI, p. 153) et dont nous détachons les pages suivantes :

« L'hydrate de bioxyde de manganèse ne paraît pas avoir été étudié jusqu'ici d'une manière complète ; ce qui me le fait supposer du moins, c'est que la plupart des modes de préparation indiqués pour l'obtenir sont très défectueux, et surtout que les propriétés acides de ce composé n'ont pas été remarquées. Ces propriétés sont cependant bien faciles à constater et leur importance est fort grande au point de vue du corps qui nous occupe, puisque, si l'on réussissait à les faire admettre, elles obligeraient à faire passer le bioxyde de manganèse de la classe des oxydes indifférents dans celle des acides et à substituer à son nom celui d'*acide manganeux*.

« *Analyse*. — Le procédé à l'aide duquel j'ai cherché à établir le rapport du manganèse à l'oxygène et la proportion d'eau dans les hydrates de suroxydes de manganèse consiste à déterminer directement le manganèse sous forme d'oxyde rouge, Mn^3O^4, en soumettant l'hydrate à un quart d'heure de calcination au rouge vif, et l'oxygène en recherchant la quantité d'acide oxalique qu'un poids donné de l'hydrate transforme en acide carbonique. Pour ce dernier dosage[1], j'ai eu recours au procédé de M. Hempel, qui consiste, comme on le sait, à déterminer la quantité d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammoniaque que transforme en acide carbonique un poids donné de suroxyde de manganèse.

« *Préparation*. — Parmi les procédés indiqués, celui de Berthier seul m'a fourni du bioxyde de manganèse pur. Il consiste à traiter à plusieurs reprises, par l'acide azotique concentré et bouillant, l'oxyde rouge de manganèse pur et finement pulvérisé.

« Quant à la méthode généralement employée et qui consiste à faire agir le chlore en excès sur le carbonate de manganèse précipité, elle produit un suroxyde qui, supposé anhydre, ne renferme que 15,54 % d'oxygène en sus de MnO au lieu de 18,35 qu'exige la théorie. Cet oxyde, ainsi que nous le verrons

1. L'eau était dosée directement, en a recueillant dans des tubes à acide sulfurique tarés.

plus loin, n'est qu'une combinaison de bioxyde et de protoxyde dont la composition doit être représentée par la formule

$$5(MnO^2)MnO.$$

« Il faut le traiter à plusieurs reprises et à l'ébullition, par l'acide azotique ordinaire ou de l'eau contenant au moins 10 % de son poids d'acide azotique, pour lui enlever la totalité du protoxyde qu'il renferme. Le produit finalement obtenu présente sur celui que l'on obtient avec l'oxyde rouge l'avantage d'être plus divisé.

« Dans tous les cas, lorsque les traitements à l'acide et les lavages ont été suffisamment répétés, le bioxyde, dont on a séparé tout le protoxyde auquel il était combiné, ne décolore plus une dissolution de permanganate de potasse employée même en très petite quantité. Au contraire, les mélanges de MnO^2 et de MnO décomposent, de ce réactif, une quantité en rapport avec la proportion de protoxyde qu'ils renferment.

« *Propriété acide.* — Voici maintenant sur quels faits je m'appuie pour croire que le bioxyde de manganèse est un acide faible et non un oxyde indifférent.

Le bioxyde au sein d'une eau de lavage neutre rougit fortement et immédiatement le papier bleu de tournesol ; mis en contact avec des dissolutions d'alcali, de chaux, de baryte, ajoutées peu à peu, il en absorbe des quantités très notables. Remplace-t-on les alcalis par leurs carbonates, l'oxyde de manganèse absorbe de même les bases et dégage alors une quantité correspondante d'acide carbonique et ce qui est fort curieux, ce dernier phénomène se produit encore lorsqu'on met le bioxyde en contact avec des carbonates de chaux et de baryte précipités ou même des fragments de marbre. Enfin, pour démontrer d'une manière encore plus frappante, la fonction d'acide faible que joue le bioxyde, je mentionnerai la propriété qu'il possède de faire devenir immédiatement et franchement acides les solutions neutres de sels de chaux, de baryte, de manganèse, d'argent, etc. etc., et même de chlorure de sodium ou de sulfate de potasse avec lesquelles on le met en contact.

« En présence de ces faits, pour refuser au bioxyde de manganèse un rôle acide, il faut nécessairement admettre que, par suite de son état de division, il peut retenir une certaine quantité de l'acide qui échappe ensuite à l'action des lavages.

« Lorsque l'on considère la proportion de base que neutralise le bioxyde on ne peut que repousser cette hypothèse, parce qu'il faudrait admettre que cette quantité retenue pût s'élever aux $\frac{8}{100}$ au moins du poids de l'hydrate ; du reste il est aisé de constater qu'après la saturation du bioxyde par une base alcaline ou terreuse, ni la liqueur ni le précipité ne renferment trace d'un acide étranger. »

Une fois convaincu des propriétés acides du bioxyde de manganèse et de la netteté des réactions M. Gorgeu a recherché à l'aide de quelques expériences s'il formait avec les bases des composés définis et quelle était dans ces derniers

sa capacité de saturation. Voici les résultats auxquels il est parvenu. Différents bioxydes préparés au moyen de l'acide azotique bouillant mis en contact avec des dissolutions étendues de carbonate de potasse et de soude, ont absorbé à froid comme à chaux 7 % de la première base et 4,1 % de la seconde, c'est-à-dire $\frac{1}{14}$ d'équivalent de potasse et $\frac{1}{16}$ de soude et donné probablement naissance à des composés représentés par la formule

$$15(MnO^2),MO.$$

On connaissait déjà un composé de $5MnO^2,MnO$, véritable combinaison qui prend naissance par l'action d'un excès de chlore sur le carbonate de manganèse. Cette diversité dans les formules donne à penser que le bioxyde de manganèse produit à froid et le bioxyde de manganèse produit au moyen de l'acide azotique bouillant ont des capacités de saturation différentes.

Plusieurs manganites ont été préparés à l'acide bioxyde de manganèse produit à froid et mis en contact avec la potasse, la chaux, et le protoxyde de manganèse.

MANGANITE DE POTASSE

Lorsque l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution alcaline pure de manganate de potasse jusqu'à ce que la totalité de l'alcali libre soit carbonatée, on constate que le manganate se décompose. Il se produit du permanganate qui colore en rose le mélange et un précipité jaune hydraté composé de manganèse, d'oxygène et de potasse, qui se dépose. Ce précipité bien lavé contient le manganèse à l'état de bioxyde, car il ne décolore pas trace de permanganate de potasse et l'analyse démontre que le rapport du manganèse à l'alcali est représenté dans ce composé par la formule :

$$5(MnO^2)KO.$$

L'analyse en effet fournit 17,2 % de potasse dans le composé supposé anhydre et la théorie en exige 17,8, % dans le composé $5(MnO^2)KO$ (Gorgeu, *loc. cit.*).

MANGANITE DE CHAUX

$$5(MnO^2)CaO.$$

Préparation. — 1° Une dissolution d'azotate de manganèse est versée dans une dissolution d'hypochlorite de chaux maintenue en assez grand excès pour que le mélange conserve une réaction alcaline ; on obtient un précipité brun-noir, formé de manganèse, d'oxygène et de chaux, qui de même que le sel précédent ne décolore pas le permanganate de potasse et dont la composition est représentée par la formule

$$5(MnO^2)CaO.$$

L'expérience en effet fournit 11,8 % de chaux dans le sel supposé sec et la théorie en exige 11,3 dans les composés $5(MnO^2)CaO$ (Gorgeu, *loc. cit.*).

2° On peut encore d'après, un procédé indiqué par Risler, préparer le manganite de chaux par voie sèche. A cet effet on chauffe au rouge dans un creuset, un mélange intime de permanganate de potasse et de chlorure de calcium anhydre pris en léger excès. Le composé obtenu est lavé par décantation à l'eau bouillante afin d'éliminer le chlorure de potassium formé et l'excès de chlorure métallique employé.

Propriétés. — Le produit est noir, nettement cristallin, très soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud, moins soluble dans l'acide azotique.

MANGANITE DE BARYTE

$5(MnO^2)BaO$.

Préparation. — On l'obtient par le même procédé que le manganite de calcium.

Propriétés. — C'est une poudre d'un vert olive foncé qui renferme des paillettes cristallines, plus solubles dans l'acide chlorhydrique que dans l'acide azotique.

MANGANITE DE STRONTIUM

$5(MnO^2)SrO$.

Il se présente sous la forme d'une poudre noire moins bien cristallisée que le manganite de calcium, mais également soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

MANGANITE DE ZINC

$5(MnO^2)ZnO$.

Ce corps est brun rouge foncé, on distingue dans la masse un grand nombre de cristaux trop petits pour être mesurés. Les dosages du manganèse et du zinc conduisent à la formule ci-dessus.

MANGANITE DE PLOMB

$5(MnO^2)PbO$.

Il se présente sous la forme d'une poudre noire, très nettement cristalline, dense, inattaquable par les acides concentrés, soluble dans l'eau régale.

La formule de ce corps n'est pas encore bien établie et l'on n'a obtenu jusqu'à présent que des analyses approchées.

MANGANITE DE MANGANÈSE

$5(MnO^2)MnO$

Lorsque dans un flacon de plusieurs litres on fait passer pendant quelques heures un courant de chlore sur du carbonate de manganèse précipité, tenu en suspension dans une petite quantité d'eau, la décomposition qui ne commence qu'après un certain temps, s'achève ordinairement du jour au lendemain. On reconnaît du reste la fin de l'expérience à ce double signe que le mélange sent encore fortement le chlore et que le précipité ne fait plus effervescence au contact des acides étendus.

Cette opération revient en définitive à mettre le bioxyde produit à froid en contact avec le carbonate de manganèse ou avec une solution de bioxyde de manganèse constamment maintenue neutre par ce carbonate.

Dans ces conditions on trouve par l'analyse de cet oxyde, supposé anhydre 15,60 % d'oxygène en sus du protoxyde. Or la théorie exige 15,8 % dans le composé $5(MnO^2)MnO$ et 15,25 dans celui qui aurait pour formule $4MnO^2,MnO$.

On pourrait hésiter entre les deux formules

$$4(MnO^2)MnO \text{ et } 5(MnO^2)MnO,$$

mais les expériences suivantes de M. Gorgeu, qui comprennent les actions réciproques du permanganate de potasse et des sels de manganèse, tendent à démontrer que dans les conditions précédentes, c'est le composé $5(MnO^2)MnO$ qui a dû prendre naissance.

Ces réactions sont différentes suivant que l'un ou l'autre corps est en excès.

1° Lorsque l'on verse peu à peu une dissolution titrée de chlorure de manganèse dans une dissolution également titrée de permanganate de potasse, on observe les faits suivants : tant que ce dernier réactif est en excès, tout le manganèse du sel passe à l'état de bioxyde en même temps que les deux tiers de l'acide avec lequel il était combiné deviennent libres ; cette quantité d'acide mis en liberté est même assez forte pour empêcher à un moment donné que de nouvelles additions de sel de manganèse décomposent le permanganate restant. Si l'on a soin de neutraliser cet acide à l'aide de carbonate de chaux précipité, à mesure qu'il se produit, on constate qu'il faut verser trois équivalents de chlorure de manganèse dans un de permanganate pour que celui-ci soit décoloré et que la liqueur ne renferme plus de manganèse. Cette réaction peut donc d'après M. Gorgeu se représenter par l'équation suivante :

$$3MnCl + Mn^2O^7, KO + 2HO = KCl + 2HCl + 5MnO^2.$$

2° Si c'est le permanganate que l'on verse peu à peu dans le chlorure, tout le permanganate se décompose, en même temps que la liqueur devient acide et qu'un précipité brun clair prend naissance. Si l'on a soin de neutraliser

comme précédemment l'acide mis en liberté, on constate, après avoir versé un équivalent de permanganate de potasse dans quatre de chlorure de manganèse, que les trois quarts de l'acide chlorhydrique ont été mis en liberté et qu'il ne reste plus de manganèse dans les liqueurs. Nous aurons donc dans cette première phase de la réaction :

$$4MnCl + Mn^2O^7, KO + 5HO = KCl + 3HCl + 5(MnO^2)MnO.$$

En continuant à verser le permanganate titré, le précipité en décolore seul, la quantité capable de transformer le manganite $5(MnO^2)MnO$ en cinq équivalents de bioxyde de manganèse ou d'acide manganeux MnO^2.

$$3MnCl + Mn^2O^7, 2KO + 2HO = 2KCl + 4HCl + 5MnO^2.$$

Dans ces réactions on n'a jamais observé de dégagement gazeux, soit d'oxygène soit de chlore.

Remarquons que dans la deuxième expérience on ne peut à l'aide de formules simples représenter la formation d'un manganite de manganèse ayant pour formule.

$$4(MnO^2)MnO.$$

M. Gorgeu en conclut que cinq équivalents de bioxyde de manganèse mis en contact avec un sel de manganèse maintenu neutre, lui enlèvent un équivalent de base métallique pour produire un manganite de manganèse dont la formule est identique à celles des manganites de potasse et de chaux.

Les manganites précédents sont susceptibles de quelques phénomènes de double échange qui prouvent que ces composés en présence des sels solubles se comportent comme les sels insolubles ordinaires.

Les manganites alcalins, par exemple, échangent au moins la plus grande partie de leurs bases avec la chaux ou la baryte, aussitôt qu'on les met en contact avec des solutions neutres de ces oxydes. La double décomposition peut même devenir totale lorsqu'ils se trouvent en présence de solutions d'argent ou de mercure.

Enfin les manganites calcaires ajoutés aux solutions de sels de mercure, d'argent ou de manganèse fournissent des manganites de ces bases et un sel de calcium (Gorgeu, *loc. cit.*).

En résumé, M. Gorgeu considère le bioxyde de manganèse comme un acide faible, formant des combinaisons définies avec les bases, mais dont la capacité de saturation, lorsqu'il a été préparé au moyen d'acide azotique bouillant.

ACIDE MANGANIQUE

Ce composé n'est pas encore connu à l'état de liberté. On obtient des combinaisons de l'acide manganique avec les bases par la calcination du bioxyde

de manganèse avec la potasse, la soude, la baryte ou les azotates de ces oxydes. Lorsqu'on traite un manganate soluble par un acide, il se produit aussitôt un permanganate. D'après Aschoff, en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur du manganate de potassium, on obtient un dédoublement en acide permanganique et bioxyde de manganèse :

$$3MnO^3 = MnO^2 + Mn^2O^7.$$

MANGANATES

On savait depuis longtemps que par la calcination d'un mélange de potasse, de nitre et de bioxyde de manganèse, on obtenait une matière qui, en solution aqueuse, fournissait un liquide vert, capable de prendre une teinte violette, puis rouge, en présence d'un grand excès d'eau. Cette singulière propriété avait fait donner à ce composé le nom de caméléon minéral.

Voici les expériences faites par Scheele sur ce sujet : « Le manganèse pulvérisé, mêlé avec le nitre et poussé à grand feu dans un creuset dégage l'acide du nitre, et s'unissant avec son alcali, forme une masse d'un vert sombre, qui se dissout dans l'eau et la colore en vert. Cette couleur est proprement bleue ; car, si l'on tient la dissolution bouchée pendant longtemps, il se précipite peu à peu une poudre fine jaune, qui est en grande partie du safran de Mars, et alors la dissolution passe insensiblement au bleu. Dans cette dissolution le manganèse n'est que très faiblement uni avec l'alcali, car l'eau seule le précipite. Ce mélange paraît d'abord violet, puis rouge ; et quand les particules rouges se réunissent, la couleur rouge disparaît, et ce qui est au fond n'a plus que la couleur naturelle du manganèse. Le même effet a lieu lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide à la dissolution, ou qu'on l'expose quelques jours à l'air libre ».

En 1817, Chevillot et Edwards démontrèrent que cette combinaison est un véritable sel, formé par l'union de la potasse avec un acide particulier, l'acide manganique (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. IV, p. 287, et t. VIII, p. 337). Peu de temps auparavant, M. Chevreul avait préparé le caméléon minéral en employant le carbonate de manganèse naturel, et avait étudié les diverses colorations de sa solution aqueuse.

Forchhammer (*Ann. philos.*, t. XVI, p. 130, et t. XVII, p. 150), puis Fromherz (*Poggend., Ann.* t. XXXI, p. 677) reprirent aussi l'étude de ces combinaisons. Enfin Mitscherlich, en 1830, par l'action des alcalis sur le bioxyde de manganèse, mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et en fit connaître la composition et les principales propriétés (*Poggend., Ann.*, t. XXV, p. 287 et *Ann de chim. et de phys.* (2), t. XLIX, p. 113).

Les manganates alcalins se produisent par la calcination au contact de l'air d'un mélange d'oxyde de manganèse et d'alcali. Si l'on emploie du bioxyde de manganèse, la présence de l'air n'est pas indispensable, une partie de cet oxyde se transformant en sesquioxyde et en oxygène (Mitscherlich).

$$3MnO^2 + 2KO,HO = 2KO,MnO^3 + 2HO + Mn^2O^3.$$

La présence de l'air ou d'un azotate alcalin, favorise l'oxydation et augmente le rendement.

En employant un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse, Chevillot et Edwards n'avaient pas observé la formation d'un manganate dans une atmosphère d'azote ; cela peut tenir d'après Elliot et Storer à l'action de l'azote sur le manganate, qu'il réduit en produisant de l'acide azotique (*Répertoire de chim. appliquée*, 1861, t. III, p. 392).

Les manganates à l'état solide ont une couleur verte si intense qu'ils paraissent souvent noirs. Ils détonent en présence des charbons incandescents et des matières facilement oxydables. Les manganates alcalins sont seuls solubles dans l'eau, les combinaisons avec les oxydes alcalino-terreux et particulièrement la baryte sont insolubles. Les dissolutions de manganates alcalins sont d'un vert intense. Tous les acides colorent immédiatement en rouge ces solutions par suite de la transformation des manganates en permanganates.

Une solution d'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin décolore immédiatement un manganate soluble sans produire de dépôt d'oxyde. Enfin l'acide chlorhydrique étendu, qui ramène tout d'abord au rouge la solution verte d'un manganate, ne tarde pas à la décomposer avec formation de perchlorure de manganèse de couleur foncée qui dégage du chlore et qui laisse finalement une solution incolore de protochlorure.

MANGANATE DE POTASSE

KO	47.74
MnO^3	52.26
	100.00

Préparation. — Si l'on calcine au contact de l'air un mélange formé de parties égales de bioxyde de manganèse finement pulvérisé et de potasse on obtient du manganate de potasse et du sesquioxyde de manganèse.

$$3MnO^2 + KO,HO = MnO^3,KO + Mn^2O^3 + HO.$$

La masse noire ainsi obtenue est reprise par l'eau ; on décante pour séparer le sesquioxyde, et la liqueur verte évaporée dans le vide sec fournit des cristaux de manganate de potasse MnO^3,KO.

Béchamp conseille de chauffer la masse de bioxyde de manganèse et de potasse dans un courant d'oxygène. On mélange dix parties de bioxyde pulvérisé et desséché avec douze parties de potasse dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible ; on dessèche le mélange dans un vase de tôle, puis on l'introduit dans une cornue tubulée. L'oxygène arrive par la tubulure qui plonge jusqu'au fond de la cornue et lorsque l'absorption est terminée, il se dégage par un long tube abducteur adapté au col et plongeant dans le mercure.

On peut remplacer le courant d'oxygène par un corps oxydant tel que le chlorate ou l'azotate de potasse. On fait un mélange de une partie de bioxyde de

manganèse pulvérisé, 2 parties de potasse et 3 de chlorate de potasse. On fond le tout dans une capsule de tôle et l'on agite avec une spatule de fer de façon à avoir une matière bien homogène. Lorsque tout le bioxyde de manganèse a été attaqué on laisse refroidir et l'on reprend ensuite par l'eau.

Le meilleur procédé de préparation, celui du moins qui peut fournir rapidement du manganate de potasse mélangé seulement de potasse, a été indiqué par Aschoff. On porte à l'ébullition une solution concentrée de permanganate de potasse additionnée de potasse; il se dégage de l'oxygène et par refroidissement il se forme une poudre cristalline verte que l'on dissout à nouveau dans la potasse étendue :

$$Mn^2O^7,KO + KO = 2(MnO^3,KO) + O.$$

Cette solution est évaporée dans le vide. Les cristaux de manganate qui se séparent sont bien définis, presque noirs, d'un éclat métallique, ils se ternissent à l'air en devenant verts (Aschoff, *Poggend. Ann.* t. CXI p. 217).

On peut modifier le procédé d'Aschoff de la manière suivante : dans un creuset d'argent, on fond de la potasse caustique et l'on y ajoute peu à peu des cristaux de permanganate de potasse de telle sorte que la potasse soit toujours en grand excès. On agite le tout; lorsque le dégagement d'oxygène a cessé, on laisse refroidir complètement, puis on reprend par l'eau, on filtre et l'on fait cristalliser dans le vide.

Le manganate de potasse étant facilement décomposé par les matières organiques, il faut éviter de filtrer ses solutions sur du papier. On emploie un tampon d'amiante ou mieux encore de verre filé.

Propriétés. — Le manganate de potasse se présente en cristaux verts de couleur foncée, isomorphes avec le sulfate de potasse (Mitscherlich).

Ces cristaux sont inaltérables à l'air sec ; en solution dans l'eau ils fournissent un liquide vert auquel un excès de potasse donne de la stabilité.

En présence d'une grande quantité d'eau la solution verte de manganate de potasse se transforme en permanganate et devient rouge. Cela tient à ce que l'eau renferme toujours en solution assez d'oxygène pour transformer l'acide manganique en acide permanganique.

$$2(MnO^3,KO) + HO + O = KO,HO + Mn^2O^7,KO.$$

Si l'on n'emploie pas un très grand excès d'eau, la décomposition du manganate peut encore avoir lieu, mais, dans ce cas, il se dépose de l'hydrate de bioxyde de manganèse en même temps qu'il se forme un permanganate :

$$3(MnO^3,KO) + 3HO = Mn^2O^7,KO + MnO^2,HO + 2(KO,HO).$$

Enfin, si l'eau employée renferme de l'acide carbonique la transformation du manganate en permanganate en sera d'autant plus rapide. L'acide sulfurique étendu, ou même l'acide carbonique fait passer en effet au rouge la teinte

verte du manganate. Il se produit du permanganate et un sel de protoxyde de manganèse ; la solution reste donc limpide.

$$5(MnO^3,KO) + 4SO^3,HO = SO^3,MnO + 3(SO^3,KO) + 2(Mn^2O^7,KO) + 4HO.$$

Lorsque l'on a obtenu cette solution rouge de permanganate, on sait qu'il est possible de la ramener au vert, c'est-à-dire à l'état de manganate, en y ajoutant de la potasse impure, contenant des matières organiques, des azotites ou des cyanures. Ces substances réduisent le permanganate et lui enlèvent de l'oxygène :

$$Mn^2O^7,KO + KO = 2(MnO^3,KO) + O.$$

Abandonnée à l'air, une solution potassique de manganate se décompose en permanganate et en bioxyde hydraté par suite de l'action de l'acide carbonique.

Une dissolution d'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin décolore complètement le manganate de potasse sans produire de dépôt brun. L'acide phosphoreux fait d'abord passer la solution au rouge, puis la décolore lentement.

Le manganate de potasse, chauffé au rouge dans un courant de vapeurs de sulfure de carbone, produit du sulfure de manganèse, du polysulfure de potassium et du gaz acide carbonique. La réaction a lieu avec explosion si le sel ne contient pas un excès de potasse (Müller, *Poggend. Ann.*, t. CXXVII, p. 404).

MANGANATE DE SOUDE

$MnO^3,NaO + 10HO$

Préparation. — Le manganate de soude se prépare dans les mêmes conditions que le manganate de potasse. On chauffe au rouge blanc pendant environ 16 heures un mélange à poids égaux de bioxyde de manganèse et d'azotate de soude ordinaire. La masse refroidie est ensuite pulvérisée ; on reprend par l'eau et la solution filtrée sur du coton de verre, puis abandonnée au froid, fournit des cristaux peu colorés ayant quelque analogie avec le sulfate de soude. Ces cristaux renferment dix équivalents d'eau de cristallisation $MnO^3,NaO,10HO$.

Propriétés. — Les cristaux de manganate de soude sont solubles dans l'eau. Ils donnent une solution verte en se décomposant partiellement. Les propriétés de cette solution sont semblables à celles du manganate de potasse.

MANGANATE DE BARYTE

MnO^3,BaO

Préparation. — On prépare le manganate de baryte soit en calcinant l'azotate de baryte avec le sesquioxyde de manganèse, soit en faisant fondre du

chlorate de potasse avec de la baryte hydratée et en dissolvant du bioxyde de manganèse finement pulvérisé dans le mélange en fusion. La masse refroidie, est ensuite traitée par l'eau pour la débarrasser du chlorure de potassium. On obtient le manganate sous forme d'une poudre vert foncé, insoluble dans l'eau.

Chevillot et Edwards ont préparé le manganate de baryte en calcinant à l'air du bioxyde de manganèse avec de la baryte. En employant le carbonate de baryte à la température d'un fourneau à vent, Abich a obtenu une masse cristalline renfermant des cavités tapissées de petits prismes quadrangulaires (*Poggend. Ann.*, t. XXIII, p. 388).

En calcinant du bioxyde de manganèse avec de l'azotate de baryte, le manganate reste sous forme de poudre verte formée de tables hexagonales microscopiques (Forchhammer, Rosenstiehl); on l'obtient dans le même état en ajoutant du bioxyde de manganèse finement pulvérisé à un mélange fondu de chlorate de potasse et de baryte (Wœlher).

On peut encore préparer ce sel par voie humide, soit en ajoutant un excès d'eau de baryte à une dissolution d'acide permanganique, soit en faisant digérer du permanganate de baryte avec de l'eau de baryte. Dans ce dernier cas le sel se sépare à la surface en petits cristaux verts.

Enfin Bœttger a préparé du manganate de baryte doué d'une belle couleur verte en calcinant dans une bassine de métal le précipité violet que l'on obtient lorsqu'on traite une solution de chlorure de baryum par du permanganate de potasse (*Neues Repert. Pharm.*, t. XXV, p. 115).

Propriétés. — Le manganate de baryte est un sel cristallin insoluble dans l'eau, sa couleur est vert émeraude. Lorsqu'il est sec il est inaltérable à l'air. Il est facilement décomposable par les acides ; sa densité est égale à 4,85.

EMPLOI INDUSTRIEL DU MANGANATE DE BARYTE

Le manganate de baryte est connu dans l'industrie de la teinture sous le nom de *vert de Cassel.* On l'obtient en chauffant un mélange de quatorze parties de bioxyde de manganèse et de quatre-vingts parties d'azotate de baryte, on y ajoute six parties de sulfate de baryte pour empêcher le mélange de fondre; ou bien vingt-quatre parties d'azotate de manganèse, quarante-six parties d'azotate de baryte et trente parties de sulfate. Quand la masse a pris une couleur verte uniforme on la retire du four et on la broie.

Le manganate de baryte peut être fixé sur tissu à l'aide de l'albumine (Rosenstiehl, *Journ. de pharm.*, 31, t. XLVI, p. 544).

MANGANATE DE STRONTIANE

C'est une poudre vert pâle insoluble dans l'eau qui s'obtient comme le sel de baryte soit par voie sèche, soit par double décomposition.

MANGANATES DE MANGANÈSE

D'après M. A Guyard il existerait trois combinaisons d'oxyde de manganèse et d'acide manganique ayant pour formules :

$$Mn^6O^8 = 5MnO,MnO^3.$$
$$Mn^5O^7 = 4MnO,MnO^3.$$
$$Mn^4O^6 = 3MnO,MnO^3.$$

Ces composés ont les propriétés des oxydes de manganèse hydratés; leur couleur varie du brun noir au brun rouge et ils ne présentent aucune trace de cristallisation. L'oxyde $Mn^6O^8 = 2(Mn^3O^4)$ semble être le type de la série.

On les prépare en mélangeant un équivalent de manganate de potasse à 3,4 ou 5 équivalents d'un sel de protoxyde de manganèse. Ils se produisent encore en calcinant plus ou moins les permanganates de manganèse. Ils n'ont aucune propriété bien saillante (A. Guyard, *Bull. Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 91).

MANGANATE DE PLOMB

Berthier l'a obtenu à l'état anhydre en fondant un mélange d'oxyde de manganèse et d'azotate de plomb. Il se présente alors sous l'aspect d'un verre de couleur verte attirant l'humidité et l'oxygène de l'air, en se colorant en brun.

ACIDE PERMANGANIQUE ANHYDRE, Mn^2O^7

Mn^2	49.61
O^7	50.39
	100.00

Préparation. — Pour préparer l'acide permanganique on introduit, d'après Aschoff, 20 grammes environ de permanganate de potasse dans de l'acide sulfurique concentré et contenu dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant; l'acide permanganique se dissout avec une coloration verte. Petit à petit il se dépose des gouttelettes oléagineuses qui finissent à la longue par se décomposer, surtout s'il y a élévation de température.

Le produit dont Aschoff a fait l'analyse correspond à la formule Mn^2O^7.

M. Terreil a employé pour préparer l'acide permanganique anhydre la méthode suivante :

On dissout le permanganate dans de l'acide sulfurique dilué en évitant l'élévation de température. La dissolution d'un vert jaunâtre est introduite dans une cornue tubulée qui communique avec un ballon bien refroidi (l'appareil ne doit renfermer ni bouchons de liège, ni matières organiques).

On chauffe la cornue au bain-marie vers 60° ou 70°. Si cette température est dépassée, il distille de l'acide sulfurique : l'appareil se remplit alors de vapeurs analogues aux vapeurs d'iode. Ces vapeurs viennent se condenser dans le col de la cornue, sous forme d'un liquide épais, noir verdâtre qui est de l'acide permanganique. M. Terreil n'a pas établi la composition du liquide préparé.

On ne peut pas obtenir une grande quantité d'acide permanganique en une seule opération : en effet, lorsque la proportion d'acide distillé commence à être un peu notable l'acide se décompose spontanément avec une faible détonation. Cette décomposition laisse dans l'appareil un corps solide, d'un noir brun, et extrêmement ténu qui présente les caractères du sesquioxyde de manganèse. Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps à l'air humide la dissolution de permanganate de potasse dans l'acide sulfurique, ou mieux, si l'on y verse quelques gouttes d'eau, l'acide permanganique vient nager à la surface sous forme de gouttelettes oléagineuses, noir verdâtre et d'un aspect métallique. Ces gouttelettes se solidifient quelquefois en tombant au fond de la liqueur.

Propriétés. — L'acide permanganique anhydre a été étudié d'abord par Chevillot qui n'a fait que l'entrevoir, puis par P. Thénard, enfin par Aschoff et par Terreil.

Thénard le décrit comme un liquide vert olive, Aschoff lui attribue une couleur rouge foncé et Terreil, enfin, l'a obtenu sous forme d'un liquide oléagineux noir verdâtre à reflets métalliques.

C'est un liquide peu stable, il répand l'odeur de l'ozone ; chauffé brusquement à 40°, il détone avec production d'oxygène et de bioxyde de manganèse (Terreil). Suivant Aschoff cette décomposition n'aurait lieu qu'à 65° et il se formerait du sesquioxyde de manganèse. La lumière solaire le décompose également.

Chauffé avec précaution, il produit des vapeurs violettes.

Aschoff n'a pas pu le solidifier à la température de — 20° ; cependant, d'après Terreil, on pourrait l'obtenir à l'état solide.

L'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure, le peroxyde de manganèse le décomposent à froid (Thénard).

L'acide permanganique est très hygroscopique ; il donne avec l'eau une dissolution violette que l'on peut arriver à conserver assez bien en la maintenant à l'abri de toutes poussières organiques.

L'acide permanganique est un oxydant très énergique ; il enflamme instantanément le papier et l'alcool, il détone violemment avec une belle lumière blanche lorsqu'il est mis en contact avec un corps gras. Toutes ces réactions sont accompagnées de vapeurs violettes. Une solution de sulfite de potassium le décompose avec production de lumière.

Il donne avec l'acide sulfurique concentré une dissolution verte et dans l'acide à trois équivalents d'eau une solution violette ; il semble que dans le premier cas c'est de l'acide anhydre qui se dissout et dans le deuxième de l'acide hydraté.

ACIDE PERMANGANIQUE HYDRATÉ

Mn^2O^7,HO

Préparation. — 1° On prépare l'acide permanganique hydraté au moyen du manganate de baryte, obtenu par la calcination du nitrate de baryte avec le bioxyde de manganèse. Le manganate de baryte est réduit en poudre fine, délayé dans l'eau et additionné d'acide sulfurique étendu qui fournit une solution rouge. On concentre la dissolution par l'évaporation et l'on en précipite la baryte au moyen d'une petite quantité d'acide sulfurique, ajoutée avec précaution. La solution rouge pourpre d'acide permanganique doit être décantée et non filtrée, le papier la décomposerait instantanément. L'acide sulfurique peut être remplacé dans cette préparation par l'acide carbonique. On traite par un courant d'acide carbonique du manganate de baryte en suspension dans trente parties d'eau jusqu'à ce que le dépôt, formé de carbonate de baryte, de bioxyde de manganèse hydraté et d'un peu de permanganate non décomposé soit devenu brun. Le liquide est décanté, puis filtré sur de l'amiante. La petite quantité de baryte restée en solution est précipitée par deux ou trois gouttes d'acide sulfurique étendu.

2° On peut encore préparer l'acide permanganique hydraté au moyen du permanganate d'argent (obtenu en traitant le permanganate de potasse par l'azotate d'argent). On dissout dans l'eau le permanganate d'argent, et l'on ajoute la quantité de solution de chlorure de baryum strictement nécessaire pour que la précipitation soit complète. On isole l'acide permanganique comme précédemment.

3° Hünefeld prépare l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide phosphorique concentré.

On décante la solution qui est ensuite évaporée à une douce chaleur ; on dissout dans l'eau le résidu qui abandonne un peu de phosphate de baryte resté en dissolution et l'on évapore à nouveau. L'acide permanganique reste sous forme d'une masse rouge brun, cristalline et rayonnée qui ne renferme plus ni acide phosphorique, ni baryte, le résidu se dissout complètement dans l'eau.

Propriétés. — L'acide permanganique donne avec l'eau une dissolution d'un beau rouge cramoisi par réflexion et violette par transparence. Examinée au spectroscope en solution concentrée elle présente une forte absorption dans le vert et le jaune ; en solution étendue elle fournit cinq bandes très nettes dans la même partie du spectre (Hoppe-Seyler. *Journal für prakt. chem.*, t. CX, p. 303).

L'acide permanganique n'est pas altéré par l'action de l'oxygène, de l'azote ou du chlore. Le phosphore, le soufre, l'iode et le carbone lui-même sont lentement oxydés. L'acide iodhydrique est transformé en acide iodique. C'est un oxydant très énergique et les métaux tels que le cuivre, l'antimoine, le bismuth, le mercure et l'argent sont oxydés après un contact prolongé. La plupart des

oxydes métalliques sont portés au maximum d'oxydation par l'action de l'acide permanganique.

Sa solution attaque très rapidement les matières organiques. Elle a sur les matières colorantes la même action que le chlore. Dans toutes ces réactions l'acide permanganique est ramené à l'état de sesquioxyde hydraté ou de bioxyde hydraté. Dans certains cas, cependant, lorsqu'il peut rester dissous, le métal est ramené au premier degré d'oxydation ; ainsi, avec l'acide sulfureux, il se forme du sulfate de protoxyde de manganèse; avec l'acide chlorhydrique, il se produit du protochlorure.

L'acide permanganique décompose l'ammoniaque en donnant de l'eau et de l'azote (Mitscherlich) :

$$3Mn^2O^7 + 4AzH^3 = 3Mn^2O^3 + 12HO + 4Az.$$

Un grand nombre de corps simples ou composés détruisent l'acide permanganique; ainsi un courant d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène phosphoré décomposent cette solution. Les réactions sont, en général, les mêmes qu'avec les dissolutions de permanganates, mais elles se font plus facilement.

PERMANGANATES

L'acide permanganique forme avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, l'oxyde d'argent, etc., des sels cristallisés et bien définis. Ces sels sont isomorphes avec les perchlorates des mêmes bases.

On les obtient le plus souvent par l'action d'un acide étendu sur les manganates.

$$5(MnO^3,KO) + 4(SO^3,HO) = SO^3,MnO + 3(SO^3,KO) + 2(Mn^2O^7,KO) + 4HO.$$

Nous avons vu précédemment qu'Aschoff préparait le manganate de potasse en portant à l'ébullition une solution concentrée de permanganate en présence d'un excès de potasse.

$$Mn^2O^7,KO + KO = 2(MnO^3,KO) + O.$$

Il est donc facile de transformer un manganate en permanganate et inversement.

On peut encore obtenir les permanganates en traitant les manganates par un courant de chlore.

$$2(MnO^3,KO) + Cl = Mn^2O^7,KO + KCl.$$

Les permanganates sont d'un rouge brun foncé, presque noir; ils ont parfois un éclat métallique. Projetés sur des charbons incandescents ou en présence de matières organiques, ils détonent comme les nitrates ou les chlorates. Chauffés

seuls, les permanganates alcalins se transforment en manganate et en une combinaison de potasse et de bioxyde de manganèse ; en même temps il se dégage de l'oxygène.

Les permanganates sont solubles dans l'eau, quelques-uns sont déliquescents ; le moins soluble est le permanganate d'argent. Leurs solutions sont rouge pourpre et ont comme l'acide permanganique un pouvoir colorant très intense. Cette solution aqueuse ne se détruit que lentement et conserve sa couleur rouge même lorsqu'elle est étendue de beaucoup d'eau.

L'ammoniaque décompose assez rapidement la solution des permanganates ; il se produit un précipité brun et la liqueur est décolorée. Les sels ammoniacaux, tels que le chlorhydrate et le sulfate d'ammoniaque ne modifient pas la solution rouge des permanganates.

Si l'on verse de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique sur les permanganates à l'état solide, ils sont décomposés ; il se dégage de l'oxygène et il se produit de l'hydrate de bioxyde de manganèse. Par une élévation de température on obtient un degré inférieur d'oxydation du manganèse. Si l'on traite les solutions des permanganates alcalins par l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide phosphorique étendu, elles conservent très longtemps leur coloration rouge et ne sont pas modifiées par ces acides. Si cependant l'acide nitrique contient une quantité, même très faible d'acide hypoazotique, la liqueur est décolorée. En faisant bouillir avec les mêmes acides étendus la solution d'un permanganate alcalin, et en prolongeant l'ébullition, une réduction partielle de l'acide permanganique se produit et il se forme un précipité brun : plus la solution de permanganate est étendue, moins la réduction a de tendance à se produire.

L'acide sulfureux ou la solution d'un sulfite ou d'un hyposulfite décolore et décompose immédiatement les permanganates alcalins.

L'acide chlorhydrique décompose avec rapidité les solutions des permanganates. Il se produit un abondant dégagement de chlore gazeux. Si la solution est très étendue, la couleur rouge persiste pendant longtemps à froid, mais il se dépose peu à peu sur les parois et au fond du vase de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse. En chauffant, la décoloration est immédiate ; le chlore se dégage et la dissolution qui reste limpide renferme du protochlorure de manganèse :

$$Mn^2O^7,KO + 8HCl = 2MnCl + KCl + 5Cl + 8HO.$$

Enfin la plupart des matières organiques décomposent facilement les solutions des permanganates.

PERMANGANATE DE POTASSE Mn^2O^7,KO

KO	29.75
Mn^2O^7	70.25
	100.00

Préparation. — Le permanganate de potasse se forme toutes les fois que les

oxydes de manganèse sont calcinés en présence de corps oxydants, comme l'azotate de potasse, le chlorate de potasse, etc. ; il se forme également dans la calcination du manganate dans un courant d'oxygène.

Chevillot et Edwards indiquent le procédé suivant pour la préparation du permanganate de potasse :

On calcine un mélange formé d'une partie de peroxyde de manganèse et d'une partie de potasse ou de deux parties d'azotate de potasse; on reprend par l'eau le produit et l'on évapore la dissolution à pellicule; si la solution est verte, elle est additionnée d'une petite quantité d'acide azotique.

Woelher a préparé le permanganate de potasse de la façon suivante : dans du chlorate de potasse fondu, il ajoute de la potasse, puis du bioxyde de manganèse pulvérisé et en excès. Le bioxyde se dissout dans la masse en fusion avec une belle coloration verte. On chauffe jusqu'à décomposition complète du chlorate, on traite la masse refroidie par de l'eau bouillante et l'on fait cristalliser. Si la calcination n'a pas été poussée assez loin, les eaux mères de la première cristallisation fournissent des cristaux de perchlorate en même temps que des cristaux de permanganate (Woelher, *Poggend. Ann.*, t. XXVII, p. 626).

Gregory a modifié le procédé de Woelher, et sa méthode est encore actuellement la meilleure et la plus usitée. Voici en quoi consiste cette préparation.

On ajoute dix parties de potasse dissoute dans fort peu d'eau à un mélange de huit parties de bioxyde de manganèse et de sept parties de chlorate de potasse ; on évapore à sec, ce qui produit déjà une certaine quantité de permanganate, puis on calcine au rouge naissant jusqu'à complète décomposition du chlorate. On fait bouillir avec de l'eau la masse bien refroidie et pulvérisée; on décante ou l'on filtre sur de l'amiante et l'on abandonne la solution au refroidissement. On obtient ainsi du permanganate cristallisé en longs prismes (*Journ. Pharm.*, t. XXI, p. 512).

Grœger emploie, pour préparer le permanganate de potasse, le mélange d'oxydes que l'on obtient par calcination à l'air du carbonate de manganèse. Il mélange intimement :

150	parties	d'oxyde,
184	—	de potasse,
100	—	de chlorate de potasse,

et il chauffe le tout au rouge sombre. La masse est reprise par l'eau et, après filtration on fait cristalliser ainsi que nous l'avons vu plus haut (Grœger. *Journ für. prakt. chemie*, t. XCVI, p. 169).

Béchamp a préparé le permanganate de potasse en traitant directement le manganate de potasse par l'oxygène.

On introduit dans une bassine de fer dix parties de bioxyde de manganèse finement pulvérisé et lavé à l'acide nitrique faible, douze parties de potasse caustique bien fondue (celle du commerce de la droguerie contient souvent plus du sixième de son poids d'humidité) et très peu d'eau, juste ce qu'il en faut pour que le mélange devienne pâteux sur le feu. La masse est desséchée rapidement en remuant sans cesse avec une forte spatule de fer : on obtient ainsi des grumeaux plus ou moins volumineux et suffisamment poreux ; à la

fin on donne un bon coup de feu pour chasser toute l'humidité. Pendant ce traitement la masse prend déjà une teinte verte.

Le mélange alcalin encore chaud est introduit dans une cornue tubulée en grès dans l'axe de laquelle on a ajouté d'avance à l'aide d'un bon bouchon entouré de lut argileux, un tube de verre vert d'un diamètre aussi grand que possible. Il faut que ce tube atteigne le fond de la panse de la cornue et que, pour empêcher qu'il ne s'obstrue, on entoure son ouverture inférieure de quelques fragments de verre concassé. Cette cornue est placée sur un fromage élevé ou sur un cône en tôle, dans un fourneau muni de son laboratoire de façon qu'elle puisse être chauffé sur toute la surface. A son col on adapte un tube recourbé qui plonge de 2 centimètres dans du mercure. Par le tube de verre qui pénètre jusqu'au fond de la panse de la cornue, on fait arriver un courant d'oxygène sec et exempt d'acide carbonique. Lorsque la cornue a été portée au rouge sombre, l'absorption de l'oxygène commence ; elle est si rapide, que, malgré l'abondance du dégagement de ce gaz, aucune bulle ne s'échappe par le tube qui est adapté au col de la cornue.

On reconnaît que l'action touche à sa fin lorsque l'oxygène commence à se dégager par l'orifice du tube qui plonge dans le mercure ; on peut le reconnaître aussi en observant qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau ; en effet par l'équation

$$MnO^2 + O + KO,HO = MnO^3.KO + HO,$$

il est visible que l'oxygène absorbé est proportionné à l'eau dégagée. Seulement l'absorption est un peu plus considérable que ne l'indique l'équation, attendu qu'il se forme en même temps du permanganate. Quoi qu'il en soit, lorsque l'absorption est terminée, on laisse refroidir la cornue et on la vide, ce qui est très facile, car la masse n'est presque pas agglomérée ; cette matière est reprise plusieurs fois par l'eau chaude ; la liqueur bleu verdâtre que l'on obtient ainsi contient le mélange de manganate et de permanganate. Pour décomposer le manganate, on profite d'une indication de Mitscherlich qui a transformé le manganate de baryte en permanganate par l'action de l'acide carbonique et de l'observation de Forchhammer qui a montré que cet acide fait passer le manganate du vert au rouge. On soumet donc la liqueur à l'action d'un courant d'acide carbonique lavé, jusqu'à ce que la dissolution ait pris la teinte rouge caractéristique du permanganate.

Après un repos de 24 heures pour donner au bioxyde de manganèse résultant du dédoublement de l'acide manganique le temps de se séparer, on décante et l'on fait rapidement évaporer la liqueur ; on peut pour cela porter sans danger la température presque jusqu'à l'ébullition du liquide. Par le refroidissement, on obtient une belle cristallisation de permanganate. On continue la concentration tant qu'on obtient des cristaux prismatiques. En général pour 1 kilogramme de bioxyde employé, on retire de 350 à 400 grammes de permanganate de première cristallisation (Note sur la préparation de l'hypermanganate de potasse par M. A. Béchamp. *Annales de chimie et de physique* (3e s.) t. LVII, p. 293).

Stoedler opère également sur le manganate ; il a recours à un courant de

chlore pour le transformer en permanganate. De cette façon tout le manganèse est utilisé, il ne se dépose pas d'oxyde :

$$2(MnO^3,KO) + Cl = KCl + Mn^2O^7,KO.$$

On ajoute de l'eau chaude au manganate brut préparé par les procédés ordinaires, puis on y fait passer du chlore en agitant continuellement jusqu'à ce que la couleur soit devenue rouge ; on étend alors d'une grande quantité d'eau, on filtre sur de l'amiante, puis on évapore jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule (*J. prakt. chem.* t. CIII, p. 107).

On obtient encore le permanganate de potasse en faisant digérer à une douce chaleur un mélange d'un sel de protoxyde de manganèse avec de l'hypochlorite de potasse et du bicarbonate de potasse.

Purification du permanganate de potasse. — Le permanganate de potasse se rencontre facilement dans le commerce des produits chimiques en beaux cristaux ; cependant il renferme diverses impuretés, qui tirent leur origine des procédés employés pour sa préparation : on peut y rencontrer de petites quantités de chlorate de potasse, de nitrate de potasse, de chlorure de potassium, enfin de carbonate ou de sulfate de potasse. Il est donc utile le plus souvent de purifier le permanganate de potasse par de nouvelles cristallisations jusqu'à ce que ce composé ne renferme plus de sels étrangers.

Pour s'assurer de sa pureté, on mélange ce sel avec un peu de formiate ou d'acétate pur et l'on projette quelques parcelles du mélange dans un tube de verre fortement chauffé : on reprend par l'eau et la liqueur ne doit renfermer ensuite ni chlorure, ni sulfate. Quant à la présence des nitrates, on la reconnaît en distillant une solution étendue de permanganate avec de l'acide sulfurique et en recherchant l'acide nitrique dans le produit volatil (Recherches sur l'emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation par M. Berthelot, *Annales de phys. et de chimie* (4) t. XV, p. 373).

Propriétés. — Le permanganate de potasse cristallise dans le système du prisme oblique à base rectangle ; il est isomorphe avec le perchlorate de potasse. Il se présente en prismes volumineux d'un vert foncé à reflets mordorés. Exposés à l'air, ces cristaux deviennent d'un bleu d'acier sans s'altérer profondément. Leur poussière est d'un rouge cramoisi. Ils fournissent avec l'eau une solution possédant une belle couleur pourpre, mais qui s'altère assez rapidement. La puissance tinctoriale du permanganate de potasse est très grande, une parcelle de ce composé suffit pour donner une teinte rosée à plusieurs litres d'eau. D'après Mitscherlich, le permanganate de potasse est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide. Ses cristaux ont une densité de 2,71.

Chauffé à 240° le permanganate de potasse cristallisé se décompose en dégageant de l'oxygène et fournissant un résidu de manganate de potasse et de bioxyde de manganèse (Thénard, *Comptes rendus* t. XLII, p. 582) :

$$2(Mn^2O^7,KO) = 2(MnO^3,KO) + 2MnO^2 + 4O.$$

Action des alcalis. — Nous avons déjà indiqué à propos des généralités sur les manganates quelle était l'action des alcalis sur les permanganates.

Si l'on fait réagir de la potasse pure sur du permanganate de potasse, il ne se produit aucune altération ; la couleur du permanganate n'est en rien changée. Vient-on à ajouter à un semblable mélange une petite quantité d'un composé organique, une goutte d'alcool par exemple ou une très petite quantité d'un cyanure alcalin, aussitôt la réduction se produit ; de rouge la liqueur devient verte, le permanganate a été ramené à l'état de manganate. Cette expérience nous explique pourquoi la potasse ordinaire peut produire la transformation du permanganate en manganate, c'est que cet alcali impur contient toujours des cyanures et des azotites. On comprend très bien que, dans ces conditions, la transformation exige pour se produire un grand excès de potasse, c'est-à-dire une certaine quantité des impuretés qu'elle renferme.

Si l'on prend la solution de permanganate additionnée de potasse pure qui conserve sa couleur et qu'on l'évapore dans le vide, on obtiendra des cristaux de permanganate absolument inaltérés. Il n'en sera point de même si cette solution est abandonnée sans précautions à une évaporation lente ; dans ce cas les poussières organiques en suspension dans l'air produiront une réduction et le liquide changera de couleur. De l'eau impure renfermant en solution des matières organiques produira le même phénomène.

Action des acides. — L'acide sulfurique concentré décompose rapidement le permanganate de potasse cristallisé ; il se dégage de l'oxygène entraînant des vapeurs roses d'acide permanganique. Cet oxygène est ozonisé, ainsi que cela se produit dans toutes les préparations d'oxygène qui se font à froid. Avec l'acide sulfurique étendu, la décomposition se produit encore, surtout si l'on chauffe, et dès 50° il commence à se dégager des bulles d'oxygène ; à 100° la décomposition est très rapide.

Nous avons insisté déjà, à propos des propriétés générales des permanganates sur cette action des acides et nous avons fait remarquer que la plupart des acides non saturés d'oxygène passaient à l'état de peroxydes en présence du permanganate de potasse.

Actions des réducteurs. — Le permanganate de potasse est immédiatement détruit par les matières minérales réductrices. Si les liqueurs sont neutres ou légèrement alcalines, le permanganate se transforme en sesquioxyde, si le mélange est acide on obtient le sel de protoxyde de manganèse correspondant.

L'hydrogène sulfuré, phosphoré et arsénié, l'acide iodhydrique, l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, l'acide arsénieux réduisent instantanément le permanganate de potasse. C'est en se fondant sur cette propriété qu'il est possible de purifier l'hydrogène produit au moyen du zinc et de l'acide sulfurique. Le gaz passe bulle à bulle dans une solution de permanganate acide et dans une solution de permanganate basique où il abandonne toutes ses impuretés.

Les solutions des sels de protoxyde de fer sont immédiatement ramenées à l'état de sels de sesquioxyde par une solution de permanganate de potasse. De même les sels de protoxyde d'étain fournissent des sels de peroxyde. Les sulfures sont oxydés et donnent des sulfates.

Une solution alcaline renfermant du chrome à l'état de sesquioxyde se transforme en chromate sous l'action du permanganate de potasse (Alvaro Reynoso).

Les chlorures de métalloïdes sont décomposés par une solution de permanganate en fournissant de l'acide chlorhydrique et un acide oxygéné. L'iodure de potassium est transformé en iodate et il se produit en même temps de la potasse et du sesquioxyde de manganèse.

Le permanganate de potasse en poudre forme avec le soufre et le phosphore des mélanges qui détonent par le choc ou par une élévation de température; un mélange de charbon et de permanganate de potasse brûle comme de l'amadou.

D'après Cloëz et Guignet, le permanganate de potasse transforme l'ammoniaque, à froid en acide azoteux et à chaud en acide azotique.

Action des matières organiques. — L'action oxydante du permanganate de potasse sur les substances organiques a été étudiée par un grand nombre de chimistes; nous citerons plus particulièrement Péan de Saint-Gilles (*Annales de chimie et de physique* (3e s.) t. LV, p. 388 (1859); Cloëz et Guignet (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVI, p. 1110 et XLVII, p. 710) et enfin M. Berthelot qui dans une étude d'ensemble a déterminé les conditions et la marche de la réaction (Recherches sur l'oxydation des principes organiques par M. Berthelot. *Annales de chimie et de physique* (4e s.) t. XV, p. 343).

Les substances organiques donnent lieu à des phénomènes très divers au contact du permanganate de potasse. Les unes résistent à l'oxydation, du moins pendant un temps assez long (acides : acétique, butyrique, valérique, benzoïque, camphorique, etc.); d'autres sont entièrement transformées en eau et en acide carbonique comme dans une véritable combustion (acides oxalique et formique); mais le plus grand nombre subit une décomposition moins avancée, qui tantôt se produit à la température ordinaire et tantôt exige l'application d'une chaleur voisine de 100°. L'acidité ou l'alcalinité du milieu exerce fréquemment une influence prononcée sur ces réactions, et dans la presque totalité des cas, l'oxydation n'atteint son maximum qu'en présence d'un excès de permanganate.

Le cyanogène et l'acide cyanhydrique sont oxydés à froid par le permanganate de potasse, il se forme du carbonate et de l'azotate de potasse. Le ferrocyanure de potassium fournit du ferricyanure, la naphtaline de l'acide phtalique; le camphre de l'acide camphorique, l'alcool de l'acide acétique; les acides gras de l'acide succinique.

D'après les recherches de M. Berthelot sur l'oxydation des carbures benzéniques, le toluène donne de l'acide benzoïque, le xylène les acides toluique et téréphtalique, le styrolène de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique et la benzine en solution alcaline de l'acide oxalique, de l'acide carbonique et une petite quantité d'un acide gras analogue à l'acide propionique.

On comprend très bien que les produits d'oxydation varient suivant l'alcalinité ou l'acidité du milieu. M. Berthelot a étudié ces différentes conditions. Après avoir déterminé l'action du permanganate sur les carbures benzeniques, ce savant a étudié l'oxydation des acides organiques. L'acide acétique en solution alcaline est transformé en acide oxalique, acide carbonique et eau; l'acide

butyrique donne de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et une petite quantité d'acide succinique. M. Berthelot conclut de ses recherches que la réaction du permanganate de potasse sur les principes organiques est illimitée. On peut, en effet, parvenir à réduire ces principes entièrement ou presque entièrement en eau et en acide carbonique, à l'aide du susdit réactif. Comme exemple de ces réactions complètes, nous citerons l'essence de térébenthine. En opérant à froid, dans une liqueur très acide et par une réaction prolongée pendant un an, M. Berthelot a transformé ce carbure à peu près en totalité, en eau et en acide carbonique. On peut faire une observation semblable sur l'acétone, en opérant à froid et dans une liqueur très alcaline.

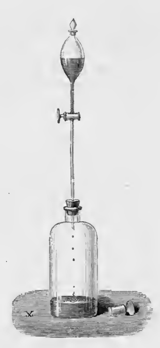


Fig. 8.

Enfin sans entrer dans plus de détails sur toutes ces réactions nous rappellerons que grâce au permanganate de potasse, M. Berthelot a pu réaliser l'importante synthèse de l'acide oxalique par l'addition successive des trois éléments qui constituent cet acide : carbone, hydrogène et oxygène.

carbone + hydrogène = acétylène
acétylène + oxygène = acide oxalique

Il suffit de faire agir sur l'acétylène gazeux, à la température ordinaire, une solution de permanganate de potasse pur, ou mieux rendue fortement alcaline. On ajoute la solution peu à peu, par très petites quantités à la fois, en refroidissant et en agitant continuellement et tant que la liqueur se décolore. Arrivé près du terme, on filtre, pour séparer le bioxyde de manganèse. Le liquide renferme alors une grande quantité d'acide oxalique, uni à la potasse et facile à caractériser et à isoler par les procédés ordinaires. En même temps prennent naissance de l'acide formique et de l'acide carbonique, lesquels peuvent être envisagés comme produits par la transformation d'une partie de l'acide oxalique à l'état naissant :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Dans une liqueur acide, l'oxydation de l'acétylène par le permanganate de potasse donne seulement naissance aux acides formique et carbonique : l'acide oxalique ne peut prendre naissance, attendu que l'acide oxalique est oxydé complètement dans cette condition, comme M. Hempel nous l'a appris (*Jahresbericht.... von Liebig, fur* 1855, p. 627). La même chose arrive quelquefois dans une liqueur neutre, c'est-à-dire avec l'acétylène et le permanganate de potasse pur et sans addition d'alcali, parce qu'une telle liqueur tend à devenir acide à cause

de l'oxydation même. Aussi la présence d'un alcali libre et en grande quantité est-elle favorable à la production de l'acide oxalique aux dépens de l'acétylène. Elle n'empêche pas d'ailleurs à froid, l'apparition de l'acide formique, bien que cet acide soit détruit par un excès du permanganate rendu alcalin, sous l'influence du temps et surtout d'une légère élévation de température, circonstances qui tendent à accroître la proportion définitive d'acide carbonique (Berthelot, Nouvelle méthode pour la synthèse de l'acide oxalique et des acides homologues. *Ann. de chimie et de phys.* (4e s.) t. XV, p. 343, 1868).

Cette propriété oxydante du permanganate de potasse a été souvent appliquée en chimie organique à la purification des principes immédiats souillés de principes colorants. On a pu l'utiliser aussi pour la décoloration de quelques fibres textiles.

ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR LE PERMANGANATE DE POTASSE.

Cette étude a été reprise récemment par M. Berthelot, nous ne pouvons mieux faire que de citer les résultats obtenus par ce savant :

« 1. Cette réaction est des plus singulières : en effet les deux composés, mis en présence dans une liqueur fortement acide, se décomposent réciproquement et perdent tout leur oxygène actif en étant ramenés l'un et l'autre à l'état de protoxyde [1]. La découverte de ce fait intéressant, due à M. Brodie, a donné lieu à des théories diverses sur la polarité réciproque des atomes. Je me bornerai à démontrer que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée est due, comme la plupart des réactions de ce genre, à la formation d'un composé instable, composé dont la destruction spontanée explique le dégagement d'oxygène consécutif.

« 2. Le point de départ de mes essais est tiré d'une expérience remarquable de notre confrère M. P. Thenard, expérience publiée en 1872 [2] et sur laquelle il n'est pas revenu depuis. C'est ce qui m'autorise à en parler aujourd'hui, me trouvant amené à cette recherche par mes propres études sur l'eau oxygénée. L'expérience consiste à mêler l'eau oxygénée et le permanganate, en solutions acides au sein d'un mélange réfrigérant : le mélange se décolore aussi bien qu'à la température ordinaire, mais avec cette différence que l'oxygène ne se dégage pas tant que la liqueur demeure refroidie. Voici quelques détails plus circonstanciés.

« 3. Je prends une dissolution de permanganate de potasse, contenant 20 grammes de ce sel par litre, et je la mélange peu à peu avec son volume d'une solution d'acide sulfurique de densité égale à 1,737 ($SO^4H + 3HO$) à peu près, en évitant tout échauffement notable.

1. Dans les liqueurs neutres ou alcalines, la décomposition est moins simple, l'eau oxygénée étant détruite, tandis que l'acide permanganique est réduit à l'état de bioxyde, ou plutôt d'un oxyde intermédiaire. La formation d'un tel oxyde s'explique parce que le protoxyde, n'étant pas changé en sel par la présence d'un acide, demeure uni avec une portion de l'oxygène. Le peroxyde de manganèse détermine d'ailleurs la décomposition continue de l'eau oxygénée, en vertu de quelque mécanisme analogue à celui qui préside à la réaction de la baryte et des alcalis peroxydés, d'après l'un de mes mémoires précédents.

2. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXV, p. 177 (1872).

« La liqueur se conserve pendant quelques heures sans altération sensible [1]. Elle peut être refroidie à — 12°, et au-dessus sans se congeler.

« J'ai aussi remplacé, dans le même but, l'acide sulfurique par l'acide azotique pur, $AzO^6H + 4HO$, bien exempt d'acide nitreux. La liqueur obtenue résiste également à la congélation.

« D'autre part, j'ai pris une liqueur renfermant 5gr,5 d'eau oxygénée au litre, avec une trace d'acide sulfurique (0gr,15 par litre). J'ai encore opéré sur une autre liqueur contenant 5gr,5 d'eau oxygénée, avec une trace d'acide chlorhydrique (0gr,009 par litre). L'une et l'autre ont été mélangées séparément : d'un côté avec leur volume d'acide sulfurique précédent ($SO^4H + 5HO$), d'un autre côté avec leur volume d'acide azotique pur ($AzO^6H + 4HO$).

« Toutes ces liqueurs sont placées dans des ballons séparés, au sein d'un grand mélange réfrigérant, et refroidies jusqu'à ce que leur température ait atteint — 12°. A ce moment on prélève un certain volume de la solution d'eau oxygénée, on le place dans un ballon séparé, puis on y verse d'abord rapidement, puis goutte à goutte, la solution refroidie du permanganate (renfermant le même acide que la solution d'eau oxygénée), jusqu'à ce que celle-ci cesse de se décolorer. On a aussi opéré les mélanges dans un ordre inverse.

« Dans tous les cas le mélange se décolore lorsqu'il est fait dans des proportions telles que les deux composants, eau oxygénée et acide permanganique renferment la même dose d'oxygène disponible [2]. Cette décoloration a eu lieu sans qu'il se produisît d'effervescence. Si le ballon est retiré du mélange réfrigérant, il ne tarde pas à s'y développer une vive ébullition. La liqueur une fois ramenée à la température ordinaire n'agit plus, ni sur le permanganate de potasse, ni sur l'iodure de potassium, ni sur l'acide sulfureux. Elle retient cependant encore une dose notable d'oxygène dissous, qui se dégage par l'agitation, à la façon d'un gaz en solution sursaturée.

« 4. Il résulte de ces faits que la réaction du permanganate sur l'eau oxygénée, dans les liqueurs fortement acides donne naissance à un composé incolore stable à — 12° dans le milieu où il s'est produit, mais qui se détruit en dégageant de l'oxygène, dès qu'il est ramené à la température ordinaire. Les deux composants le forment suivant une proportion telle qu'*ils contiennent l'un et l'autre la même dose d'oxygène actif*, et *la totalité* de cet oxygène devient libre pendant le réchauffement.

« 5. Quelle est la nature de ce composé instable et suroxydé? Dérive-t-il du manganèse ou de l'acide étranger, c'est-à-dire de l'acide sulfurique, ou bien de l'eau oxygénée elle-même? Serait-ce tout simplement de l'ozone, qui demeurait dissous à basse température. C'est ce que je vais examiner.

« 1° Le caractère incolore du composé et l'absence de recoloration des produits observés pendant la période de sa destruction paraissent exclure l'existence de tout composé suroxydé du manganèse. Un tel composé devrait d'ail-

1. Un jour après, l'acide permanganique est changé en sulfate manganique. Le mélange de permanganate et d'acide azotique dépose de même, à la longue, de l'oxyde manganique. (*Ann. de chim. et de phys.*, 5e série, t. XXI. (Octobre 1880.)

2. C'est-à-dire l'eau oxygénée se résolvant en eau et en oxygène, l'acide permanganique (en présence de l'autre acide) en sel de protoxyde de manganèse et oxygène.

leurs renfermer une dose d'oxygène double de celle de l'oxygène disponible de l'acide permanganique $Mn^2O^7 + O^5$, proportion invraisemblable.

« 2° J'avais pensé d'abord à l'acide persulfurique. Cette conjecture paraissait confirmée par le fait que l'acide persulfurique, sans action sur le permanganate de potasse lorsqu'il est étendu, le décompose au contraire rapidement lorsqu'il se trouve dissous par l'acide sulfurique convenablement concentré, tel que $SO^4H + 5HO$. La destruction a lieu même avec les liqueurs refroidies à — 12° : ce qui la rapproche des observations précédentes. Mais en poussant plus loin la vérification, je m'aperçus que la décomposition de l'acide persulfurique par l'acide permanganique dans les mélanges réfrigérants est plus lente que celle de l'eau oxygénée. Les liqueurs formées par l'acide persulfurique une fois retirées du mélange refrigérant font effervescence comme les liqueurs d'eau oxygénée ; mais après avoir été ramenées à la température ordinaire, elles retiennent encore une dose notable d'acide persulfurique, susceptible de précipiter l'iode de l'iodure de potassium. La différence est rendue plus nette encore si l'on étend les solutions refroidies avec 8 à 10 volumes d'eau pure mêlée de glace, ce qui en maintient la température vers 0°. De telles liqueurs une fois diluées ne tiennent aucune trace de composé oxydant lorsqu'elles dérivent de l'eau oxygénée; tandis qu'elles en conservent lorsqu'elles résultent de l'acide persulfurique. L'eau oxygénée ne devient donc pas acide persulfurique dans ces conditions.

« Cependant la similitude des réactions des deux systèmes porte à croire qu'il se forme dans les deux cas, avec une vitesse inégale d'ailleurs, un même composé instable, lorsque l'eau oxygénée et l'acide persulfurique, pris séparément, sont mélangés à l'acide permanganique en présence d'une dose considérable d'acide sulfurique.

« J'ajouterai enfin que le même composé prend naissance en présence de l'acide azotique; ce qui exclut la nécessité d'une formation, même transitoire, d'acide persulfurique.

« 3° Les liqueurs contiennent-elles de l'ozone condensé, ou plutôt dissous? Le gaz qui s'en dégage possède en effet une forte odeur d'ozone; mais sa richesse n'est pas ce qu'exigerait cette hypothèse, car elle n'approche pas de celle de l'oxygène modifié par l'effluve. La formation de l'ozone semblerait d'ailleurs exiger que l'un des deux agents oxydant fournît deux fois plus d'oxygène que l'autre ($O^2 + O = Oz$); tandis que les permanganates et l'eau oxygénée concourent pour des doses égales d'oxygène.

« Disons enfin, ce qui est décisif, que l'ozone est à peu près insoluble dans l'eau. Cette question est controversée depuis longtemps. Pour l'éclaircir, j'ai fait barboter dans 10 centimètres cubes d'eau quelques litres d'un gaz renfermant 0gr,060 d'ozone au litre; puis l'eau, transvasée à deux reprises pour la séparer de son atmosphère a été agitée avec de l'éther, et l'on a ajouté un peu d'acide chromique; il ne s'est pas produit d'acide perchromique bleu, ce qui prouve l'insolubilité à peu près complète de l'ozone dans l'eau.

« 4° On est ramené à l'hypothèse d'un trioxyde d'hydrogène HO^3, résultant de l'oxydation de l'eau oxygénée par le permanganate de potasse, c'est-à-dire produit par une réaction régulière, inverse de celle de l'eau oxygénée sur les

oxydes métalliques et dans laquelle les deux substances concourent chacune pour une dose égale d'oxygène :

$$Mn^2O^7 + 5HO^2 = 2MnO + 5HO^3,$$

le protoxyde de manganèse étant changé en sulfate par l'acide auxiliaire.

« Le trioxyde d'hydrogène est analogue à divers suroxydes et acides métalliques ainsi qu'au trisulfure d'hydrogène HS^3, déjà connu. La formation d'un tel composé me paraît l'interprétation la plus probable des faits observés; mais le corps formé dans les conditions précédentes est si instable qu'il n'a pas été possible de l'isoler. (Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée, par M. Berthelot. *Ann. de chim.* [5me série] t. XXI, p. 176.) »

ANALYSE DU PERMANGANATE DE POTASSE.

La composition du permanganate de potasse avait été établie par Mitscherlich, qui lui avait donné la formule :

$$Mn^2O^7,KO.$$

En 1860 M. Phipson a cru pouvoir soutenir que l'acide manganique est le seul acide formé par le manganèse, et que le sel nommé permanganate est un bimanganate anhydre $(MnO^3),2KO$. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. IV, p. 694). M. Phipson recommande, avant de faire l'analyse du sel, de le dessécher à 100 degrés, car il renferme environ 1,50 d'eau purement hygroscopique. D'après M. Terreil, cette eau ferait partie de la constitution du sel, qui aurait alors pour formule :

$$MnO^3KO,MnO^3,HO \quad \text{ou} \quad Mn^2O^7H,KO.$$

M. Maumené a repris l'étude de cette question et est arrivé aux mêmes résultats que Mitscherlich. Voici le détail de ses expériences :

« Deux points m'ont paru pouvoir être mis facilement et sûrement en évidence :

1° L'*action de la chaleur*. — Il ne me paraît pas possible d'admettre 1 équivalent d'eau dans la composition du permanganate sans que la chaleur donne cette eau à une température plus ou moins élevée.

2° Parmi les actions chimiques, un assez grand nombre peuvent faire ressortir l'existence de l'eau ou son absence d'une manière incontestable. Par exemple, l'acide oxalique en excès donnera :

$$Mn^2O^6 + 4C^2O^3 = 8CO^2 + 2MnO$$

si le permanganate est un bimanganate anhydre ou hydraté; mais il donnera :

$$Mn^2O^7 + 5C^2O^3 = 10CO^2 + 2MnO$$

si la formule Mn^2O^7,KO est la véritable. Or il est facile de reconnaître si 1 équivalent de permanganate donne $8\,CO^2$ ou $10\,CO^2$ en volumes ou en poids, puisque la différence est d'un ciuquième.

Je me suis attaché à ces deux points, et pour les établir j'ai procédé de la manière suivante :

J'ai d'abord purifié une assez grande quantité de permanganate commercial; après l'avoir fait dissoudre dans assez d'eau bouillante pour pouvoir le filtrer sur l'amiante, j'ai concentré dans le vide la solution (acidifiée d'un trentième environ d'acide azotique pur) et j'ai fait cristalliser de manière à recueillir 110 grammes sur près de 800. J'ai continué les cristallisations par 100 ou 150 grammes. J'ai admis la pureté des premiers cristaux, surtout en me fondant sur le caractère suivant : Lorsqu'on décompose du permanganate en y versant du sulfite de soude, on arrive presque toujours, avec le sel du commerce, à une liqueur violette, puis brusquement verte aux derniers millièmes de sulfite; mais après la purification dont je viens de parler, cet accident ne se présente plus.

Voici maintenant ce que j'ai observé.

1° *Action de la chaleur.* — La décomposition du permanganate a bien lieu vers + 240 degrés comme l'ont indiqué MM. Thenard (M. le baron Thenard et feu son père). Jusque-là, je n'ai pas obtenu d'eau en faisant usage du sel pur, bien desséché à 100 degrés dans le vide, ou même sans cet auxiliaire. A 240 degrés, le sel décrépite très faiblement; il peut donner une trace d'eau qui se colore fortement par les parcelles salines dont le dégagement d'oxygène opère la projection, et qu'il est nécessaire d'arrêter par un petit tampon d'amiante logé dans une ampoule soufflée près de l'orifice de départ du tube à gaz; mais cette trace n'a pas dépassé, *tout compris*, 27 milligrammes sur 6298, qui auraient dû en perdre 556,5, *d'eau pure*, si la formule Mn^2O^6,KO,HO pouvait être vraie.

2° *Action de l'acide oxalique.* — Cette étude présente quelques difficultés. Sans entrer daus des détails, je me borne à dire que ce qui m'a paru nécessaire, c'est de loger dans un tube bouché, de 16 à 18 millimètres de diamètre, une dizaine de grammes d'acide oxalique bien pur, le double d'eau distillée et environ 1,5 à 2 grammes de permanganate, contenus dans un plus petit tube tiré en entonnoir à la lampe. Avec ces dispositions on peut conduire l'opération à terme sans explosion et sans trop de dégagement d'eau. L'ensemble ordinaire des tubes à analyse organique donne très commodément le poids de l'eau et de l'acide carbonique. Voici les résultats obtenus :

					Calcul.
$1^{gr},405$ de permanganate	ont donné. . .		$1^{gr},949$ CO^2	au lieu de	1,954
$1^{gr},952$	—	— . . .	$2^{gr},711$	—	2,718
$1^{gr},694$	—	— . . .	$2^{gr},556$	—	2,559

Ces nombres s'accordent aussi bien que possible avec la formule Mn^2O^7,KO, et ne laissent, à mon avis, aucune réserve en faveur des autres formules (Sur

la composition du permanganate de potasse par M. Maumené, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 177).

MANGANOPERMANGANATE DE POTASSE

$Mn^2O^7,KO,2(MnO^3KO)$

Préparation. — On obtient ce sel double en combinant directement le manganate au permanganate de potasse. On ajoute 10 grammes environ de permanganate à une solution bouillante de 100 grammes de potasse dans 75 centimètres cubes d'eau, on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz du mélange : lorsque la transformation en manganate est terminée, on étend de 150 à 200 centimètres cubes d'eau et la solution verte est additionnée de 1 à 2 grammes de permanganate de potasse, qui s'y dissolvent sans altération. On évapore et l'on abandonne la solution à l'air sec ou mieux dans le vide. Après refroidissement et à la suite d'une évaporation spontanée, la liqueur laisse déposer les cristaux de sel double.

Ce composé se rencontre souvent dans la préparation du permanganate de potasse, sous forme de cristaux bien nets et tout à fait distincts de ceux du manganate et du permanganate. Il se dépose dans les liqueurs alcalines qui ont déjà fourni une certaine quantité de permanganate de potasse.

Propriétés. — Les cristaux du sel double sont formés de lames hexagonales qui ont le même éclat que le permanganate de potasse préparé récemment. Ils se dissolvent facilement dans une eau alcaline et lui communiquent une coloration rouge pensée.

La baryte donne naissance dans cette solution à un précipité bleu au sein d'une liqueur rose, au lieu de donner un précipité blanc au sein d'une liqueur rose comme avec une solution de permanganate ou un précipité bleu au sein d'une liqueur incolore comme avec le manganate de potasse.

L'eau pure et l'eau acidulée agissent de la même façon sur le sel double et sur le manganate (A. Gorgeu. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 610).

PERMANGANATE DE SOUDE

Mn^2O^7,NaO

Le permanganate de soude se prépare de la même façon et possède les mêmes propriétés que le permanganate de potasse.

Il cristallise cependant moins facilement, de plus il est déliquescent.

PERMANGANATE D'AMMONIAQUE

Mn^2O^7,AzH^4O

Préparation. — On fait digérer du permanganate d'argent avec du chlor-

hydrate d'ammoniaque; la solution est décantée et placée sous la cloche à acide sulfurique (Mitscherlich).

Ce composé s'obtient aussi en décomposant le permanganate de baryte par le sulfate d'ammoniaque (Bœttger).

Propriétés. — Le permanganate d'ammoniaque fournit des cristaux anhydres très solubles dans l'eau, qui ressemblent au sel de potasse; il se décompose très facilement par la chaleur.

PERMANGANATE DE LITHINE

Mitscherlich a obtenu ce sel par double décomposition. Il se présente sous la forme de beaux cristaux inaltérables à l'air.

PERMANGANATE DE BARYTE Mn^2O^7,BaO

BaO	39.84
Mn^2O^7	60.16
	100.00

Préparation. — Mitscherlich a préparé le permanganate de baryte en décomposant le permanganate d'argent par le chlorure de baryum. La solution, évaporée au bain-marie, après filtration sur de l'amiante, fournit des cristaux de couleur foncée, solubles dans l'eau. Depuis les recherches de Mitscherlich, divers expérimentateurs, Fromherz, Wœlher, Bœttger ont essayé de décomposer le manganate de baryte en suspension dans l'eau bouillante par un courant d'acide carbonique. Dans ces conditions la réaction ne s'opère qu'avec une grande lenteur et la majeure partie du manganèse reste indécomposée; de plus l'acide carbonique tend à détruire le permanganate formé en mettant l'acide permanganique en liberté (Aschoff).

MM. G. Rousseau et B. Bruneau ont obtenu le permanganate de baryte en très beaux cristaux, et voici les détails qu'ils donnent sur cette préparation : Tous nos essais pour obtenir directement ce produit à l'aide du bioxyde de manganèse et des sels barytiques ont échoué. La seule méthode qui nous ait fourni des résultats satisfaisants consiste dans la décomposition du permanganate de potasse par l'acide hydrofluo-silicique.

On prépare une dissolution, saturée à froid, de permanganate de potasse et l'on y verse un poids connu d'acide hydrofluosilicique à 30 degrés Beaumé. Il faut, pour déplacer complètement l'acide permanganique, ajouter un excès d'acide, 2 équivalents environ pour un équivalent de sel de potasse. Pour 100 grammes de permanganate de potasse, on emploiera donc 300 grammes à 400 grammes d'acide hydrofluosilicique concentré.

On laisse reposer quelques heures; quand le précipité s'est rassemblé, on décante la partie liquide, on jette le dépôt sur un filtre d'amiante et on lave à l'eau froide. Il se produit dans cette opération une légère décomposition,

accusée par la teinte brun clair du magma de fluosilicate de potasse. En évitant avec soin toute élévation de température, cette cause de perte est tout à fait insignifiante.

La liqueur limpide contenant un mélange d'acides permanganique et hydrofluosilicique est saturée à froid par un lait de baryte qu'on y ajoute peu à peu en remuant.

La baryte se dissout dans l'acide permanganique et se reprécipite aussitôt à l'état d'hydrofluosilicate de baryte insoluble tant qu'il reste de l'acide fluosilicique libre; la saturation s'opère par suite avec une grande rapidité.

L'emploi du carbonate de baryte ne fournit pas de bons résultats; la liqueur se décolore brusquement, et tout le manganèse se précipite à l'état d'hydrate brun de peroxyde.

Un quart d'heure environ après l'addition des dernières portions du lait de baryte, on cesse d'agiter. On laisse reposer, on décante la liqueur claire et l'on soumet le magma de fluosilicate de baryte à une série de lavages par décantation. Les liqueurs décantées, réunies aux eaux de lavage, sont évaporées au bain-marie, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide, déposée sur une lame de verre, se prenne rapidement en une masse cristalline. Par refroidissement on obtient une cristallisation abondante.

Toutefois le produit est encore souillé par la présence d'un peu de bioxyde de manganèse ou de manganate vert de baryte, selon que la liqueur retenait un faible excès d'acide ou d'alcali. Pour obtenir le sel dans un grand état de pureté, il vaut mieux évaporer à sec, reprendre le résidu par une petite quantité d'eau bouillante, filtrer la dissolution sur l'amiante et la concentrer jusqu'au point convenable (Sur un nouveau mode de préparation du permanganate de baryte par MM. G. Rousseau et B. Bruneau. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XCIII, p. 229, 1881).

Propriétés. — Le permanganate de baryte se présente en beaux octaèdres orthorhombiques presque noirs, à reflets violacés. Ce sont des cristaux très durs, solubles dans l'eau et dont la solution présente les réactions générales des permanganates indiquées précédemment.

PERMANGANATE DE STRONTIANE

Mn^2O^7, SrO

Ce composé a été obtenu en traitant le permanganate d'argent par le chlorure de strontium (Mitscherlich). C'est un sel déliquescent cristallisant moins facilement que le permanganate de baryte.

PERMANGANATE DE CHAUX

Mn^2O^7, CaO

Sel déliquescent préparé par Mitscherlich comme les permanganates de strontiane et de baryte.

PERMANGANATE DE MAGNESIE

Mn^2O^7, MgO

Le permanganate de magnésie, a été produit par double décomposition au moyen du permanganate d'argent et du chlorure de magnésium; sel déliquescent cristallisant avec difficulté.

PERMANGANATES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

M. A. Guyard a indiqué trois combinaisons de protoxyde de manganèse avec l'acide permanganique.

$$Mn^7O^{12} = 5\,MnO, Mn^2O^7$$
$$Mn^6O^{11} = 4\,MnO, Mn^2O^7$$
$$Mn^5O^{10} = 3\,MnO, Mn^2O^7$$

Ces composés, prendraient naissance par le mélange d'un équivalent de permanganate de potasse avec 3, 4 ou 5 équivalents d'un sel de protoxyde de manganèse. On peut préparer à froid les deux premiers, le troisième ne se forme qu'à la température de 70 à 80 degrés.

Ces permanganates, bien que possédant d'après M. Guyard toutes les réactions des oxydes de manganèse, ont cependant des propriétés caractéristiques. Ils sont d'un brun violacé; calcinés légèrement, leur couleur se fonce, et ils fournissent du sesquioxyde de manganèse. Chauffés au rouge à l'abri de l'air, ils donnent de l'oxyde salin d'un jaune orangé; chauffés à l'air, ils fournissent le même oxyde mais d'une couleur plus foncée. Les permanganates de manganèse se reconnaissent à ce que, calcinés dans l'hydrogène, ils fournissent d'abord un mélange de protoxyde de manganèse et d'oxyde jaune Mn^3O^4, et qu'ensuite le mélange se réduit entièrement en protoxyde. Les oxydes du manganèse possèdent donc deux modifications isomériques : à l'une d'elles correspond l'oxyde de couleur jaune; à l'autre, l'oxyde de couleur rouge ayant tous les deux pour formule Mn^3O^4 (A. Guyard. *Bull. de la Soc. chim.*, t. I, p. 89, 1864).

PERMANGANATE DE ZINC

Ce sel se prépare par double décomposition suivant le procédé de Mitscherlich.

PERMANGANATE DE PLOMB

Mn^2O^7, PbO

Forchhammer l'a obtenu en traitant une solution d'azotate de plomb par du

permanganate de potasse. Il se précipite une poudre de couleur brune soluble sans résidu, et conservant sa couleur dans l'acide azotique.

PERMANGANATE DE CUIVRE

Sel déliquescent préparé par Mitscherlich au moyen de permanganate d'argent et de chlorure de cuivre.

PERMANGANATE D'ARGENT

Mn^2O^7,AgO

Ce composé s'obtient en mélangeant des dissolutions chaudes de permanganate de potasse et de nitrate d'argent neutre et en abandonnant le tout à un refroidissement lent. Il se dépose alors sur les parois du vase dans lequel se fait la réaction de beaux cristaux réguliers et volumineux. Ces cristaux séchés et conservés dans des flacons ne tardent pas à perdre leur brillant sans cependant s'altérer beaucoup. Le permanganate d'argent se dissout à 15° dans 190 parties d'eau; il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, mais se décompose partiellement à la température de 100 degrés. Nous avons vu précédemment que c'est au moyen de ce composé que l'on a obtenu la plupart des permanganates métalliques solubles :

$$KCl + Mn^2O^7,AgO = Mn^2O^7,KO + AgCl.$$

Voici les précautions à prendre dans ces préparations. On pèse des quantités équivalentes de permanganate de potasse et du chlorure métallique dont on veut obtenir le permanganate, puis on les broie dans un mortier en présence d'une petite quantité d'eau. Le liquide est abandonné au repos, décanté pour séparer le chlorure d'argent, filtré sur du coton de verre et enfin mis à évaporer dans le vide (Mitscherlich).

SULFURES DE MANGANÈSE

PROTOSULFURE DE MANGANÈSE MnS

Mn	63.28
S	36.72
	100.00

Le sulfure de manganèse se rencontre dans la nature à l'état cristallisé, les minéralogistes le désignent sous le nom de *alabandine*. C'est un minéral noir,

compact et brillant, dont la poudre est verte. On peut l'obtenir artificiellement de plusieurs manières : par voie sèche ou par voie humide.

Préparation par voie sèche. — 1° On fait passer sur de l'oxyde, du sulfate ou du carbonate de manganèse un courant de gaz hydrogène sulfuré. La réaction se fait à chaud;

2° Par la calcination au rouge sombre d'un mélange de soufre et de bioxyde de manganèse :

$$MnO^2 + 2S = MnS + SO^2;$$

3° En faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse. On a remarqué que si l'hydrate employé était cristallisé, le sulfure formé conservait la forme et la couleur des cristaux d'oxyde;

4° Par la calcination du sulfate de protoxyde de manganèse avec du charbon. Le sulfure obtenu dans ce cas n'est pas d'une grande pureté; on y a parfois constaté un mélange de sulfure et d'oxysulfure (Dœbereiner, Berthier).

Préparation par voie humide. — Par voie humide le sulfure de manganèse s'obtient en précipitant un sel de protoxyde de manganèse par un sulfhydrate. Le précipité est couleur chair; à l'air il prend d'abord une teinte ocreuse, puis il s'oxyde promptement et se colore en brun. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le dessèche et on le chauffe dans un appareil distillatoire. Il fournit de l'eau et prend une teinte verte. Pour retirer de ce dernier produit le sulfure de manganèse pur, on le chauffe doucement dans un courant de gaz hydrogène sulfuré; les portions d'oxyde passent à l'état de sulfure, pendant que le soufre séparé précédemment se volatilise.

Propriétés. — Il existe une différence notable entre le sulfure obtenu par voie sèche et le sulfure obtenu par voie humide. Occupons-nous d'abord du premier : c'est une masse fondue, de couleur gris d'acier, douée d'un éclat vitreux, sa cassure est cristalline, sa poudre est gris verdâtre. (Berthier.)

Certains échantillons se présentent sous la forme d'une poudre vert foncé qui devient brune au contact de l'air. Le sulfure de manganèse calciné à l'air donne de l'acide sulfureux et de l'oxyde rouge de manganèse. Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, il se décompose en fournissant de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré, de l'oxyde rouge Mn^3O^4 :

$$3MnS + 4HO = Mn^3O^4 + 3HS + H.$$

Il est facilement décomposé par les acides. Le chlore à chaud ne l'attaque que très lentement. Cependant le sulfure obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de manganèse se décompose en présence du chlore. Il se forme alors du chlorure de soufre et du chlorure de manganèse cristallisé (Fellenberg).

Le sulfure de manganèse obtenu par précipitation est couleur de chair, mais

il se peroxyde rapidement au contact de l'air en prenant une couleur brune. Chauffé à 100 degrés à l'air, il se transforme en un mélange de soufre, d'oxyde de manganèse et de sulfate de protoxyde. Calciné il donne de l'acide sulfureux, du protoxyde et du peroxyde de manganèse et environ 44 % de sulfate de protoxyde (P. W. Hoffmann, *Dingler's Polyt.* J. t. CLXXXI, p. 364). En vase clos, par calcination, il perd de l'eau et fournit un sulfure de manganèse vert foncé anhydre. (Berzélius.) Lorsqu'on fait congeler la liqueur dans laquelle le précipité se trouve en suspension, on obtiendrait, d'après Geuther, du sulfure vert. Ce dernier fait a été contredit par MM. de Clermont et Guyot.

Le sulfure de manganèse se dissout avec facilité dans les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il est légèrement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque (Wackenroder) ainsi que dans la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré (Gorgeu). En présence des solutions des sels de fer, de cuivre, de plomb, de cobalt, de nickel et d'argent, il se dissout en précipitant les sulfures correspondants (Anthon). Gorgeu attribue cette précipitation à la solubilité du sulfure de manganèse dans l'hydrogène sulfuré (*Ann. de chim. et de phys.* (5) t. XLII, p. 72).

Quand on précipite des solutions concentrées de chlorure ou de sulfate de manganèse par du sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient un sulfure rose qui devient lentement pulvérulent et vert. Ces mêmes solutions en présence du chlorhydrate d'ammoniaque laissent déposer lentement un précipité de sulfure compact, noir verdâtre, et composé de petites tables octogonales régulières, visibles sous le microscope. Le protochlorure, le phosphate et l'oxalate de protoxyde sont transformés en sulfure vert par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les caractères particuliers des deux modifications du sulfure de manganèse, sulfure *rose* et sulfure *vert*, ont été étudiés par P. de Clermont et H. Guyot (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 353; *Ann. chim. phys.* (5), t. XII, p. 111).

Chauffé à 305° avec une grande quantité d'eau, le sulfure rose n'éprouve aucune modification. Au contraire, avec une petite quantité d'eau, il est converti en sulfure vert, et l'on doit attribuer cette transformation à l'action de la vapeur d'eau. Le sulfure rose sec ne change pas à 250°. La potasse en solution dans l'eau ou dans l'alcool ne le transforme pas en sulfure vert; il y a seulement oxydation. L'ammoniaque aqueuse bouillante ne transforme pas le sulfure rose en sulfure vert, mais provoque cette transformation à 250° en tubes scellés. Le gaz ammoniac sec produit à chaud la transformation inverse.

Contrairement à une assertion de Mück, le sulfure rose est converti en sulfure vert par l'action d'une solution d'hydrogène sulfuré à 220°. Les monosulfures alcalins absolument exempts de sulfhydrate sont sans action sur le sulfure rose. P. de Clermont et Guyot n'ont jamais observé la transformation du sulfure rose par congélation, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut.

Si l'on fait bouillir du sulfure de manganèse avec du chlorhydrate d'ammoniaque en vase ouvert, il se dégage du sulfhydrate d'ammoniaque et il se forme un sel double. A l'abri de l'air il n'y a pas d'action. La solution de sulfure dans l'oxalate d'ammoniaque donne du sulfure rose par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque; par l'ébullition le sulfure devient vert.

En résumé le sulfure rose est toujours plus hydraté que le sulfure vert et beaucoup plus soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

SULFOSELS DE MANGANÈSE

Wœlker (*Ann. der Chim. und Pharm.*, t. LIX, p. 55. *Ann. de Millon*, 1847, p. 86) et Berthier ont signalé des sulfures doubles de manganèse et de potasse ou de soude dont les formules étaient :

$$(MnS)^5, KS \text{ et } (MnS)^5, NaS.$$

Ce sont des poudres cristallines rouges que l'on obtient en calcinant un mélange de sulfate de manganèse anhydre avec 1/5 de charbon, 3 parties de carbonate de potasse ou de soude et un excès de soufre. On traite la masse par l'eau bouillante ; la combinaison reste insoluble.

En fondant 1 partie de sulfate de manganèse avec 6 parties de carbonate de soude et 6 parties de soufre, on obtient des petits cristaux aciculaires brillants, couleur de chair, insolubles dans l'eau, assez oxydables, qui renferment : NaS, 2MnS

Si l'on remplace le carbonate de soude par le carbonate de potasse, on obtient une poudre cristalline d'un beau vert, mélangée de lamelles rougeâtres. Le produit vert est du sulfure de manganèse, les lamelles rouges constituent sans doute le sulfosel de potasse.

OXYSULFURE DE MANGANÈSE

Mn^2OS

Quand on chauffe du sulfate de protoxyde dans un courant d'hydrogène, on obtient une poudre verte plus pâle que le protosulfure. Ce composé est de l'oxysulfure de manganèse Mn^2OS ; il prend feu lorsqu'on le chauffe légèrement en présence de l'air et se transforme en oxyde rouge. Les acides le dissolvent avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Calciné fortement dans un courant d'acide sulfhydrique, il se transforme en protosulfure de manganèse.

BISULFURE DE MANGANÈSE

MnS^2

Ce composé se rencontre dans la nature ; on le connaît sous le nom de hauérite. Il a été obtenu en chauffant en tubes scellés à 180° une solution de sel de protoxyde avec un persulfure alcalin.

C'est une poudre rouge brique, amorphe, inaltérable à l'air et qui se décom-

pose en présence des acides. (De Sénarmont. *Ann. de chim. et de phys.* (3) t. XXXII, p. 163.)

SÉLÉNIURE DE MANGANÈSE

On obtient le séléniure de manganèse à l'état d'hydrate en décomposant un séléniure alcalin par un sel de protoxyde de manganèse.

C'est un précipité rouge pâle qui se décompose à l'air en devenant plus foncé.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE
AVEC LE FLUOR, LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE

FLUORURE DE MANGANÈSE MnFl

Mn	59.14
Fl	49.86
	100.00

Préparation. — On dissout du carbonate de manganèse dans un excès d'acide fluorhydrique pur maintenu dans une capsule de platine; on évapore au bain-marie l'acide libre, et le sel se sépare en petits cristaux roses parfois très peu colorés.

Propriétés. — Le fluorure de manganèse est assez soluble dans l'eau pure, il se dissout très bien en présence d'une certaine quantité d'acide fluorhydrique. Il est indécomposable par la chaleur rouge.

Le fluorure de manganèse s'unit en deux proportions au fluorure de zirconium et fournit des combinaisons doubles. (M. Marignac.)

SESQUIFLUORURE DE MANGANÈSE

Mn^2Fl^3

Préparation. — On dissout de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse finement pulvérisé dans de l'acide fluorhydrique; la dissolution est d'un rouge foncé intense. Il se dépose des cristaux pendant l'évaporation spontanée.

Propriétés. — Les cristaux prismatiques de sesquifluorure sont brun foncé; quand ils sont plus petits, ils ont une couleur rouge rubis et sont transparents. Ce sel donne une poudre d'un rouge rose. Il est soluble dans l'eau sans décomposition apparente, mais si l'on étend la dissolution ou qu'on la porte à l'ébullition, le sel se décompose, la liqueur prend une réaction acide et il se précipite un sel basique, combinaison d'oxyde et de sesquifluorure de manganèse. Quand la dissolution est acide avant l'ébullition, une partie du précipité formé par l'ébullition se redissout pendant le refroidissement. L'ammoniaque précipite de la liqueur de l'hydrate de sesquioxyde sans mélange de fluorure.

BIFLUORURE DE MANGANÈSE

$MnFl^2$

Préparation. — Le bifluorure de manganèse peut s'obtenir en mélangeant, dans un vase de platine, de l'acide fluorhydrique pur et du bioxyde de manganèse finement pulvérisé. Ce dernier ne tarde pas à se dissoudre et l'on obtient une liqueur possédant des propriétés oxydantes très énergiques, décolorant l'indigo, transformant les sels de protoxyde de fer en sels de peroxyde et fournissant avec l'aniline des dérivés colorés.

On peut encore préparer ce bifluorure de manganèse en faisant réagir l'acide fluorhydrique sur la combinaison éthérée de bichlorure de manganèse de Nicklès.

Propriétés. — Le bifluorure de manganèse est soluble dans l'alcool. Les solutions alcalines et l'eau en excès le décomposent en produisant du bioxyde de manganèse hydraté.

La solution de bifluorure donne avec le fluorure de potassium un précipité rose, anhydre à 100 degrés, qui a pour composition :

$$MnFl^2,2KFl.$$

Ce fluorure double ou fluomanganite chauffé devient liquide, perd du bifluorure et fournit un nouveau sel qui aurait pour formule :

$$MnFl^2,8KFl.$$

On pourrait obtenir aussi ce dernier composé en traitant le bioxyde de manganèse par le fluorhydrate de fluorure de potassium.

Le fluomanganite de potassium, qui est rose, devient bleu lorsqu'il est fondu, mais par le refroidissement il reprend sa couleur primitive.

Le fluomanganite d'ammoniaque a été obtenu dans les mêmes conditions que le fluomanganite de potassium. Certains de ces composés ont pu être préparés par double décomposition.

PERFLUORURE DE MANGANÈSE

Mn^2Fl^7

Préparation. — D'après Wœhler, on obtiendrait un gaz jaune verdâtre en traitant par l'acide sulfurique concentré, dans un appareil en platine, un mélange de manganate de potasse et de fluorure de potassium (fig. 9).

Propriétés. — Ce gaz en présence de l'air humide fournit des vapeurs pourpres. Il attaque le verre très rapidement en produisant du fluorure de

silicium et de l'acide permanganique. Il décompose le chlorure de calcium fondu à la température ordinaire, la masse s'échauffe beaucoup et il se dégage du chlore.

Le perfluorure de manganèse est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge pourpre et dans laquelle on retrouve de l'acide fluorhydrique et de l'acide

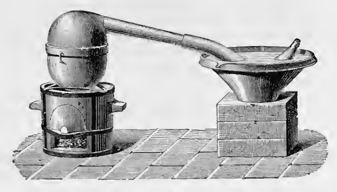


Fig. 9.

permanganique. La dissolution de perfluorure dissout rapidement le cuivre métallique, le mercure et l'argent. Il ne se dégage pas de gaz et la solution se décolore complètement.

Si la dissolution de perfluorure de manganèse est évaporée, le gaz se transforme en sesquifluorure de manganèse; il se dégage en même temps de l'oxygène et il reste un excès d'acide fluorhydrique dans le liquide. (Wœhler, *Poggend. Ann.* t. IX, p. 619.)

FLUORURE DOUBLE DE MANGANÈSE ET DE SILICIUM

$MnFl, SiFl^2, 6HO$

Ce fluorure double ou fluosilicate de manganèse se prépare en traitant le carbonate de manganèse par de l'acide hydrofluosilicique. Il cristallise en prismes à six pans réguliers, longs et étroits, de couleur rouge. Par une évaporation lente, on l'obtient en prismes plus courts ou en cristaux rhomboédriques. Chauffé dans un appareil de platine, il perd d'abord son eau, puis il se décompose en fluorure de silicium, qui se dégage, et en fluorure de manganèse, qui conserve la forme des cristaux primitifs.

OXYFLUORURE DE MANGANÈSE

D'après Nicklès, on obtient, à l'état de combinaison, un oxyfluorure de manganèse, de formule MnFlO, en ajoutant goutte à goutte une solution de bifluorure de manganèse à une solution bouillante de fluorure de potassium.

La poudre rose ainsi préparée renferme :

MnFlO,2KFl.

(Nicklès, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LV, p. 107.

CHLORURES DE MANGANÈSE

PROTOCHLORURE DE MANGANÈSE ANHYDRE MnCl

Mn	47.74
Cl	52.26
	100.00

Préparation. — Le protochlorure de manganèse anhydre s'obtient :

1° En chauffant au rouge, dans un courant de gaz acide chlorhydrique, de l'oxyde rouge ou du carbonate de protoxyde de manganèse. L'expérience doit être faite dans un tube de porcelaine ou dans un tube de verre peu fusible. La nacelle renfermant l'oxyde se trouve après la préparation remplie d'une masse cristalline rouge, et si le tube a été fortement chauffé, on trouve dans la partie refroidie de petits cristaux de protochlorure anhydre de forme très régulière (fig. 10).

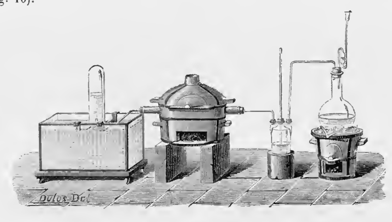


Fig. 10.

2° On peut encore chauffer le manganèse métallique dans un courant de gaz acide chlorhydrique. Cette réaction est intéressante parce qu'elle est identique à celle qui fournit le protochlorure de fer et le protochlorure de chrome.

5° Par la calcination dans un creuset d'un mélange intime de bioxyde de manganèse et de chlorhydrate d'ammoniaque.

On commence par réduire en poudre fine le bioxyde de manganèse naturel ; il est lavé ensuite avec de l'acide chlorhydrique étendu, afin de dissoudre les carbonates terreux qu'il contient souvent, et calciné au rouge obscur avec la moitié de son poids de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dégage de l'eau, de l'azote, de l'ammoniaque, et il se forme du chlorure de manganèse, qui reste mêlé avec une certaine quantité de bioxyde non altéré ; le résidu de la calcination, traité par l'eau bouillante, laisse cristalliser un sel pur, qui ne contient pas de fer.

Propriétés. — Le chlorure de manganèse est très déliquescent, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur. Au rouge, il fond sans décomposition, s'il est chauffé à l'abri du contact de l'air, ou mieux dans un courant de gaz acide chlorhydrique ; à une température plus élevée, il se sublime et fournit des lames minces, brillantes et cristallines. Mélangé d'azotate de potasse et chauffé vers 280°, il se décompose partiellement. Il se dégage de l'acide hypoazotique, et le résidu lavé à l'eau fournit une poudre noire, qui, d'après Péan de Saint-Gilles, est un oxychlorure de formule $5Mn^2O^3MnCl$. (Péan de Saint-Gilles, *Comptes rendus*, t. LV, p. 529.)

Le protochlorure de manganèse est plus soluble à chaud qu'à froid. Jusque vers 62°, Brandès a trouvé qu'une dissolution saturée de ce sel contient les quantités suivantes de chlorure anhydre à diverses températures :

à + 10°	0,585
+ 31°	0,462
+ 62°	0,550

A partir de ce point, une température plus élevée diminue la solubilité du sel au lieu de l'augmenter.

Le protochlorure de manganèse est soluble dans l'alcool, une dissolution concentrée dans ce dissolvant est verte, mais par refroidissement il se dépose un sel incolore. Chauffé en tube scellé avec de l'alcool, le chlorure de manganèse anhydre fournit du chlorure d'éthyle.

PROTOCHLORURE DE MANGANÈSE HYDRATÉ

Préparation. — On obtient le protochlorure de manganèse hydraté en attaquant les oxydes ou le carbonate de manganèse par l'acide chlorhydrique. Tous les oxydes, à l'exception du protoxyde, fournissent du chlore. Avec le bioxyde, la formule de la réaction est la suivante :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Le chlorure de manganèse ainsi obtenu n'est pas complètement pur, lors-

qu'on a employé le bioxyde de manganèse naturel. Outre de l'acide chlorhydrique libre, il renferme des chlorures de calcium, de baryum, de fer, quelquefois de cobalt, de nickel, de cuivre et de plomb. On le purifie en le soumettant d'abord à plusieurs cristallisations successives : la plus grande partie des corps étrangers est éliminée ; mais le fer reste, et il ne peut être séparé qu'en faisant bouillir le chlorure avec du carbonate de chaux ou de baryte, — ou mieux encore avec du carbonate de manganèse, — qui précipite tout le fer à l'état d'hydrate de sesquioxyde. Le plomb et le cuivre sont séparés à l'aide de l'hydrogène sulfuré ; s'il existe dans la liqueur du cobalt et du nickel, on les précipite au moyen de sulfhydrate ajouté par petites portions. On s'arrête au moment où le sel de manganèse lui-même forme un précipité d'une couleur rosée bien pure, dont la teinte ne varie pas dans l'espace de vingt-quatre heures. A ce moment, on précipite la dissolution par le carbonate de soude, et le carbonate de manganèse que l'on obtient, lavé ensuite par décantatation, est tout à fait pur et peut servir non seulement à la préparation du chlorure, mais à celle de tous les sels de manganèse.

Propriétés. — Le chlorure de manganèse cristallise en tables ayant la forme de quadrilatères d'une couleur rosée, renfermant quatre équivalents d'eau. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ils attirent l'humidité de l'air ; à la température de 55°, ils se frittent en une masse spongieuse ; à 88°, ils fondent et fournissent un chlorure pulvérulent, retenant un équivalent d'eau qui se dégage à 100°. L'alcool, qui renferme du chlorure de manganèse en dissolution, brûle avec une flamme rouge. L'alcool se combine du reste avec le chlorure de manganèse : il se forme des cristaux dont la formule est :

$$MnCl,2(C^4H^6O^2).$$

Ces cristaux renferment 45,5 pour 100 d'alcool.

Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure de manganèse fournit un sel double cristallisable $MnCl,AzH^4Cl$, non précipitable par l'ammoniaque. Une solution de chlorure de manganèse additionnée d'un chlorure alcalin est décomposée par un courant de chlore avec formation d'un précipité de bioxyde de manganèse (Solkers et Selmi).

Avec le chlorure de rubidium, le chlorure de manganèse forme un sel double qui correspond à la formule suivante :

$$MnCl + 2RbCl + 2HO.$$

Ce sel se présente en gros cristaux rouge pâle, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool (Godeffroy).

UTILISATION DU CHLORURE DE MANGANÈSE INDUSTRIEL.

Le chlorure de manganèse impur est obtenu en grande quantité dans toutes les industries qui ont à produire du chlore. On a cherché depuis longtemps,

soit à utiliser ce résidu très embarrassant pour les usines de produits chimiques, soit à régénérer à l'état d'oxyde le manganèse qu'il contenait.

Le chlorure de manganèse sert dans la teinture pour obtenir les couleurs brunes, dites solitaires, mais son emploi dans ce genre d'industrie n'en utilise qu'une faible quantité.

M. Mallet a proposé d'employer les résidus de chlorure de manganèse à l'épuration du gaz de l'éclairage. Ce sel décompose, en effet, avec la plus grande facilité, les carbonate et sulfhydrate d'ammoniaque, qui existent dans les produits de la distillation de la houille.

M. Kuhlmann a songé à les utiliser avec plus de bénéfice dans la fabrication des sels de baryte. Pour cela, il chauffe dans un four à réverbère, un mélange de sulfate de baryte, de charbon et de chlorure de manganèse; il se forme du chlorure de baryum, du sulfure de manganèse, et il se dégage de l'oxyde de carbone :

$$SO^3,BaO + MnCl + 4C = BaCl + MnS + 4CO.$$

Si l'on reprend le résidu par l'eau, le sulfure de manganèse reste insoluble, et le chlorure de baryum est dissout. Par évaporation on l'obtient cristallisé.

A Dieuze, on décompose les résidus de chlore, saturés d'abord par un lait de chaux, au moyen du mélange de sulfures et d'hyposulfites que donne l'oxydation, à l'air, des marcs de soude. Il se forme du sulfure de manganèse mélangé de soufre, que l'on grille comme les pyrites pour en obtenir de l'acide sulfureux. Il reste un résidu d'oxyde et de sulfate de manganèse qu'on additionne d'azotate de soude. En chauffant ce mélange, on obtient des vapeurs nitreuses que l'on dirige dans les chambres de plomb, du sulfate de soude et de l'oxyde de manganèse, faciles à séparer par des lavages, pour les livrer au commerce. Cet oxyde de manganèse peut ensuite être utilisé par les verreries.

Les procédés de régénération du bioxyde de manganèse sont nombreux, mais cette question n'a été véritablement résolue que par les recherches de Walter Weldon. Nous rappellerons tout d'abord la méthode de Dunlop, qui a été employée par quelques usines anglaises.

Procédé Dunlop. — Les résidus acides recueillis dans un grand réservoir, et convenablement clarifiés par le repos, sont saturés par du carbonate de chaux, qui précipite le peroxyde de fer, la silice et l'alumine. La solution limpide des chlorures de manganèse et de calcium est mélangée de craie et introduite dans de grandes chaudières, que l'on porte sous pression à une température correspondant à 3 ou 4 atmosphères. Des agitateurs spéciaux remuent constamment le mélange. En quelques heures, tout le manganèse est transformé en carbonate, qui est ensuite décanté, lavé, et enfin calciné à une température voisine de 300 degrés. Il s'est formé, dans ces conditions, un oxyde de manganèse un peu moins oxygéné que le bioxyde, et qui peut à nouveau réagir sur l'acide chlorhydrique et fournir du chlore. 100 parties de cet oxyde régénéré, correspondent à 60 ou 70 parties de bioxyde de manganèse.

Le procédé de Dunlop a l'inconvénient d'exiger des appareils coûteux et surtout une grande dépense de combustible, tandis que la méthode Weldon, que

nous allons décrire rapidement, ne nécessite pas d'élévation aussi grande de température, et se fait par voie humide.

Procédé Weldon. — Weldon commence par se procurer, au moyen de résidus de la préparation du chlore, une solution limpide de chlorure de manganèse aussi exempte de fer que possible. Il y ajoute un excès de chaux hydratée, pour former par double décomposition du chlorure de calcium et de l'oxyde manganeux, et dans le mélange maintenu entre 55 et 70 degrés, il insuffle de l'air. L'oxyde manganeux blanc est rapidement converti en un précipité d'une couleur très foncée, qui est un manganite de chaux. On le laisse déposer, on décante la solution de chlorure de calcium, et c'est cet oxyde de manganèse peroxydé qui est introduit dans les appareils pour la préparation du chlore. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et reproduit du chlorure manganeux, qui sera transformé à nouveau comme précédemment.

Les avantages de ce procédé seraient, d'après l'auteur, les suivants :

1° La peroxydation de l'oxyde manganeux s'opère rapidement ;

2° Il se forme un oxyde plus riche en oxygène que le sesquioxyde ; en effet, le sesquioxyde manganique peut être considéré comme une combinaison de peroxyde manganique avec l'oxyde manganeux :

$$Mn^2O^3 = MnO + MnO^2,$$

renfermant 55,5 pour 100 de MnO^2. Or, on obtient fréquemment dans ce procédé un oxyde titrant 65 pour 100 de MnO^2, représentant approximativement le composé

$$3MnO^2 + 2MnO.$$

Les manganèses du commerce renferment rarement au delà de 70 pour 100 de MnO^2.

3° L'oxyde de manganèse peroxydé artificiellement, est très facilement attaqué par l'acide chlorhydrique et dégage tout ce qu'il est susceptible de dégager, sans qu'il soit nécessaire d'employer un excès d'acide ; le contraire a lieu avec le peroxyde de manganèse naturel du commerce, qui est très difficilement attaquable, qui exige un grand excès d'acide, et qui en outre renferme ordinairement beaucoup d'oxydes étrangers (oxyde de fer, baryte, etc.), absorbant inutilement une forte proportion d'acide. Weldon affirme que son oxyde de manganèse artificiel dégage le chlore du tiers de l'acide chlorhydrique employé, tandis qu'un peroxyde de manganèse naturel, même à 70 pour 100 de MnO^2, n'en dégage pas un sixième.

Le précipité noir obtenu dans la méthode Weldon n'est pas un oxyde, c'est une combinaison de bioxyde de manganèse et de chaux, c'est un manganite de chaux. Le seul inconvénient qu'on puisse lui reprocher, c'est qu'il est tellement volumineux qu'il occupe une grande partie de la capacité des appareils, et qu'à cause même de sa ténuité, il s'attaque trop rapidement par l'acide chlorhydrique. On a donc été conduit dans les usines de produits chimiques à

avoir deux sortes d'appareils, les uns dans lesquels se fait l'attaque du bioxyde

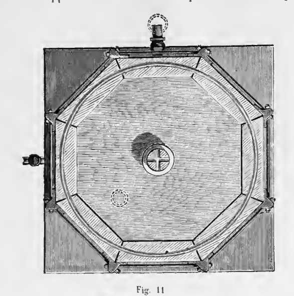


Fig. 11

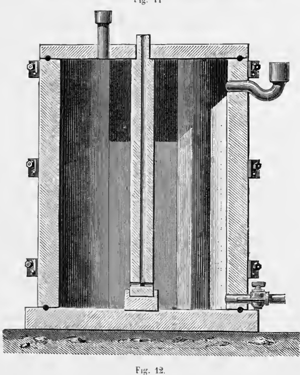


Fig. 12.

naturel, et les autres beaucoup plus volumineux (fig. 11, 12), dans lesquels on

n'emploie que le manganite de chaux régénéré par le procédé Weldon. Dans ce dernier cas, l'arrivée de l'acide chlorhydrique est réglée de façon à éviter les dégagements brusques. Nous n'avons pas à insister d'ailleurs sur les détails de la régénération du bioxyde de manganèse, car cette question est traitée complètement dans les applications de chimie inorganique de l'*Encyclopédie*.

SESQUICHLORURE DE MANGANÈSE

Mn^2Cl^3

Préparation. — On obtient ce composé en dissolvant à froid le sesquioxyde de manganèse hydraté dans l'acide chlorhydrique ; il se forme une liqueur brune sentant fortement le chlore.

En faisant passer un courant de chlore dans une solution concentrée de protochlorure de manganèse dont on maintient la température à 5°, on obtient, d'après John, une masse jaune cristalline qui fond à une température peu élevée, qui attire l'humidité de l'air, et qui se décompose avec facilité.

Propriétés. — Ces solutions, que l'on regarde comme renfermant du sesquichlorure de manganèse, sont instables, se décomposent par évaporation lente à froid, et abandonnent en présence de solutions alcalines un hydrate de sesquioxyde de manganèse.

BICHLORURE DE MANGANÈSE

$MnCl^2$

En traitant du peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, on obtient du chlore libre en vertu de l'équation :

$$MnO^2 + 2HCl = 2HO + MnCl + Cl.$$

En donnant cette réaction, on fait remarquer le plus souvent que la moitié du chlore se dégage, parce que le composé correspondant au bioxyde de manganèse, c'est-à-dire le bichlorure $MnCl^2$, n'est pas stable dans les conditions de l'expérience, car s'il existait, on aurait l'équation :

$$MnO^2 + 2HCl = 2HO + MnCl^2,$$

et par conséquent point de chlore libre.

M. Nicklès a fait voir que ce perchlorure peut être obtenu réellement, et qu'il en est de même de ses congénères, du brome et de l'iode.

Ayant reconnu antérieurement que si l'eau détruit sans peine certains perchlorures et perbromures, l'éther, au contraire, leur donne de la stabilité, il a vu dans ce fait la possibilité de préparer des composés qu'il avait été jusque-là impossible d'isoler.

On peut y arriver de deux manières : 1° soit en traitant par un courant de chlore sec le protochlorure de manganèse placé dans de l'éther, un alcool, ou tout autre liquide anhydre capable de dissoudre le composé que l'on veut obtenir ; 2° soit en attaquant par du gaz chlorhydrique sec le peroxyde de manganèse en présence de l'un des liquides mentionnés.

Le procédé par le gaz chlorhydrique est le plus simple et donne les résultats les plus nets. Il suffit même d'agiter dans un tube un peu de peroxyde de manganèse en poudre avec de l'éther anhydre, saturé de gaz chlorhydrique, pour obtenir à l'instant même, un liquide d'un beau vert, contenant le composé en question.

C'est une expérience de cours. Elle réussit dans tous les cas, et surtout quand on a soin de refroidir le mélange en trempant plusieurs fois le tube à essai dans de l'eau glacée. Si l'on veut avoir une certaine quantité de ce perchlorure, il convient de faire arriver du gaz chlorhydrique sec dans le mélange de peroxyde et d'éther convenablement refroidi.

On obtient ainsi un produit de couleur verte, très altérable avec dégagement de gaz chlorhydrique, soluble en toute proportion dans l'éther et insoluble dans le sulfure de carbone. Le phosphore le décolore en formant du protochlorure de manganèse, il en est de même de la limaille de fer ou de celle de zinc, de l'antimoine en poudre ou du sulfure d'antimoine; ce dernier occasionne de plus un dégagement d'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb donne du soufre libre, les iodures alcalins abandonnent de l'iode, et les matières colorantes organiques, telles que l'indigo, sont détruites très rapidement. L'eau le décompose; toutefois, son action est moins prompte en présence de l'acide chlorhydrique. Sa composition s'accorde avec la formule :

$$MnCl^2 + 12(C^4H^5O) + 2HO.$$

Bien que ce composé soit soluble dans l'éther anhydre, il n'y forme pas deux couches distinctes comme le font certains composés éthérés. On doit le considérer comme un composé défini. En effet, ce ne peut être une simple dissolution dans l'éther, car si l'on traite du peroxyde de manganèse par de l'eau *saturée* d'acide chlorhydrique, on obtient un liquide brun qui verdit en présence de l'éther anhydre, fournissant dans ce cas, un produit identique au précédent. (Sur l'existence du bichlorure de manganèse et ses congénères, du brome et de l'iode, par J. Nicklès, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LX, p. 79.)

PERCHLORURE DE MANGANÈSE

$$Mn^2Cl^7$$

Préparation. — On ajoute peu à peu du chlorure de sodium fondu à une solution de manganate de potasse dans l'acide sulfurique concentré. Il se dégage un gaz de couleur jaune qui se condense à — 15° ou — 20°, en un liquide vert brunâtre. (Dumas, *Annales de physique et de chimie* (2), t. XXXVI, p. 81.)

Propriétés. — Ce corps est peu stable, il se décompose à l'air sous l'influence de l'humidité, en émettant des vapeurs purpurines. L'eau en effet semble décomposer ce chlorure en acide chlorhydrique et acide permanganique :

$$Mn^2Cl^7 + 7HO = Mn^2O^7 + 7HCl.$$

Les bases ont une action analogue sur ce composé; elles fournissent un permanganate et un chlorure.

L'analyse de ce perchlorure n'a pas été faite par Dumas; d'après Aschoff, elle conduirait à considérer ce composé comme un oxychlorure de manganèse.

D'après Luck (*Zeitsch. Analyt. Chem.*, t. VIII, p. 245), ce chlorure présente au spectroscope huit raies d'absorption placées aux numéros 66, 67, 68 et 69 et aux numéros 75 et 84, la raie du sodium étant 50.

OXYCHLORURE DE MANGANÈSE

$3Mn^2O^5Cl$

Cet oxychlorure a été obtenu par Péan de Saint-Gilles en chauffant au bain d'huile, dans un vase imparfaitement bouché, un mélange de chlorure de manganèse et de nitrate de soude. La température n'a pas dépassé 280°; vers 220°, un dégagement très abondant de vapeurs nitreuses s'est manifesté, et n'a été à peu près terminé qu'après 8 à 10 heures de chauffe. Le produit solide de la réaction, dépouillé, par lavage, de toute trace de chlorure soluble, a laissé sur le filtre une poudre noire, semblable par son aspect au peroxyde de manganèse; l'analyse de cette poudre a fait voir qu'elle renfermait à la fois du manganèse, du chlore et de l'oxygène.

Sa composition correspond à la formule $3(Mn^2O^5)Cl$. Les conditions de l'expérience, ainsi que le fait remarquer Péan de Saint-Gilles, semblent indiquer la possibilité de faire varier dans de certaines limites, non seulement ce rapport de combinaison, mais aussi le degré d'oxydation du manganèse. (Péan de Saint-Gilles, Sur un oxychlorure de manganèse; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LV, p. 329.)

BROMURE DE MANGANÈSE MnBr

Mn	25.58
Br	74.42
	100.00

Préparation. — On ne connait qu'un composé stable de brome et de manganèse, le protobromure MnBr; le bibromure n'a été préparé par Nicklès qu'à l'état de combinaison éthérée.

On peut obtenir le protobromure de plusieurs manières :

1° On chauffe du manganèse en poudre dans un courant de vapeur de brome; on prépare ainsi le bromure anhydre;

2° On décompose le carbonate de protoxyde de manganèse par l'acide bromhydrique ;

3° On traite le bioxyde de manganèse en poudre, par de l'eau de brome.

Propriétés. — Une solution concentrée de bromure de manganèse laisse déposer des petits cristaux incolores et déliquescents. Ces cristaux renferment quatre équivalents d'eau. Ils sont isomorphes avec le protochlorure de manganèse. Ils prennent une belle couleur rouge lorsqu'on les chauffe dans un vase fermé. Calciné au contact de l'air, le bromure de manganèse se décompose, du reste, au rouge sombre, l'oxygène sec peut en déplacer le brome.

BIBROMURE DE MANGANÈSE

$MnBr^2$

Nicklès a obtenu une combinaison verte de bibromure et d'éther, analogue à celle du bichlorure. Les propriétés sont identiques, seulement la stabilité est moins grande, ce composé se détruisant avec la plus grande facilité.

IODURE DE MANGANÈSE MnI

Mn	17.80
I	82.20
	100.00

Préparation. — L'iodure de manganèse s'obtient comme le bromure. On peut l'avoir cristallisé, à l'état hydraté, en évaporant la solution à une douce chaleur.

Propriétés. — L'iodure de manganèse cristallise avec quatre équivalents d'eau. Il se présente sous forme de lamelles isomorphes avec le chlorure. Il est déliquescent et brunit à la longue en présence de l'air et de la lumière. La chaleur rouge ne le décompose pas en vase clos.

Chauffé dans un courant d'oxygène sec, l'iodure de manganèse prend feu et brûle comme de l'amadou, en répandant des vapeurs d'iode. (Berthelot.)

Nicklès a préparé une combinaison instable d'éther et de biiodure de manganèse en agitant de l'éther refroidi, de l'iode et de l'iodure de manganèse. Nous avons indiqué précédemment, à propos du bichlorure de manganèse, quelles étaient les précautions à prendre dans la préparation de ces composés.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE
AVEC LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC

PHOSPHURE DE MANGANÈSE

Préparation. — On obtient des phosphures de manganèse : 1° par l'action du phosphore sur du manganèse métallique chauffé au rouge (Pelletier);

2° En réduisant dans un creuset brasqué du pyrophosphate de manganèse par du charbon de sucre, à haute température;

3° Par l'action de l'hydrogène phosphoré sur du chlorure de manganèse chauffé au rouge; après refroidissement, la masse est épuisée par l'eau bouillante.

Propriétés. — Aucun de ces composés n'est cristallisé. Le phosphure de manganèse préparé par le premier procédé est une masse cassante, grenue, plus fusible que le manganèse, et inaltérable à l'air.

Le phosphure obtenu par réduction du pyrophosphate ressemble à de la fonte grise. Il est soluble en partie dans l'acide sulfurique et dans l'acide chlorhydrique, l'eau régale le dissout facilement. Il est attaqué par l'eau iodée. Le culot de phosphure est entouré d'une scorie cristalline, verdâtre, renfermant du phosphure et du phosphate de manganèse. La composition de ce phosphure est comprise entre les deux formules :

$$Mn^5Ph \text{ et } Mn^4Ph$$

(A. Struve, *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 321; *Répert. de chim. pure*, 1860, t. II, p. 315).

Enfin, le phosphure obtenu par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure de manganèse offre un aspect métallique. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et correspond à peu près au composé Mn^3Ph (H. Rose).

ARSÉNIURE DE MANGANÈSE

L'arséniure de manganèse se rencontre dans la nature. Il ressemble à la

pyrolusite, est dur, de couleur grise, et se recouvre à l'air d'une poudre noire ; il renferme 51,8 pour 100 d'arsenic, et 45,5 de manganèse (Kane, *Poggend. Ann.*, t. XIX, p. 145).

La densité de l'arséniure est égale à 5,55 ; il est cassant. Chauffé en présence de l'air, il brûle avec une flamme bleuâtre et répand une forte odeur d'ail.

On peut produire un arséniure ayant des propriétés similaires, en soumettant le manganèse à l'action de l'arsenic à une température rouge.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE
AVEC LE CARBONE, LE BORE ET LE SILICIUM

CARBURES DE MANGANÈSE

Le manganèse préparé par réduction des oxydes à l'aide du charbon renferme toujours du carbone, qui reste sous forme d'une poudre noire, lorsque l'on dissout le métal dans un acide.

Le sulfocyanate de manganèse calciné laisse un carbure MnC, et le cyanure un carbure MnC^2 ; ce sont des poudres ténues, combustibles, qui peuvent être cristallisées si la décomposition se produit lentement ; on obtient dans ce cas des octaèdres incolores, possédant un beau brillant (Brown, *Journ. prakt Chem.*, t. XVII, p. 492).

Plus récemment, MM. Troost et Hautefeuille ont étudié les carbures de fer et de manganèse, au point de vue de leurs propriétés calorimétriques. Ils ont établi que ces carbures dégagent des quantités de chaleur très différentes, suivant leur teneur en carbone. Les expériences ont été faites au moyen de carbures que l'on a préparés en réduisant un oxyde par le charbon; ces carbures étaient traités par le bichlorure de mercure dans le calorimètre de M. Favre.

Un carbure contenant 4,8 % de carbone dégage beaucoup plus de chaleur qu'une fonte blanche aussi riche en carbone.

MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé pour sa chaleur de chloruration, aux dépens du bichlorure du mercure, 1190 calories; tandis qu'un autre carbure préparé de la même manière et contenant 5,8 % de carbone, dégage dans les mêmes circonstances 1010 calories. 1 % de carbone en plus abaisse donc la chaleur de chloruration de 180 calories.

Enfin, le carbure obtenu en maintenant le manganèse en fusion dans un creuset de charbon fournit un culot contenant 6,7 % de carbone.

Ce carbure saturé de charbon est difficilement attaqué par le bichlorure de mercure; il dégage encore moins de chaleur que les deux carbures précédents : 260 calories seulement par gramme.

La perte de chaleur considérable, analogue à celle qui accompagne la production des combinaisons les mieux caractérisées, nous paraît de nature à faire admettre que ces deux corps sont combinés.

La composition centésimale de ce carbure répond à une formule simple Mn^5C.

Enfin, on a pu obtenir en soumettant ce métal très carburé à un lent refroi-

dissement, de véritables solides de clivage (Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 960).

CYANURE DE MANGANÈSE

MnCy

Préparation. — On prépare le cyanure de manganèse en traitant une solution d'un sel de protoxyde de manganèse par du cyanure de potassium. Le précipité est lavé à l'eau distillée, filtré, puis évaporé dans le vide.

Propriétés. — C'est un sel peu coloré, soluble dans un excès de cyanure alcalin, avec lequel il forme un manganocyanure. Cette solution s'altère assez rapidement à l'air et à la lumière.

Les acides décomposent le cyanure de manganèse avec dégagement d'acide cyanhydrique.

MANGANOCYANURES

Il existe des composés de manganèse et de cyanogène, analogues aux ferro et aux ferricyanures. Ces combinaisons doubles ont été surtout étudiées par Gmelin et Rammelsberg (*Ann. de Poggend*, t. XLII, p. 117), par Hailden et Fresenius (*Ann. der Chem. und Pharm*, t. XLIII, p. 152), par Balard (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XIX, p. 909), et par Descamps (*Thèse de la Faculté des sciences*, 1869, et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 443).

MANGANOCYANURE DE POTASSIUM

$MnCy^3K^2$

Préparation. — On obtient le manganocyanure de potassium en mettant une solution concentrée de cyanure de potassium, chauffée à environ 40° ou 50°, en contact avec du protoxyde ou du carbonate de manganèse, ou mieux encore avec du cyanure de manganèse récemment précipité.

Après une demi-heure de digestion, la liqueur jaune paille qui en résulte est filtrée. Elle abandonne par refroidissement des cristaux de manganocyanure de potassium.

Christensen a préparé ce composé en dissolvant à chaud l'acétate de protoxyde de manganèse dans le cyanure de potassium.

Propriétés. — Ce sel est d'une couleur violette très foncée ; ses cristaux ont la forme de tables carrées, comme le ferrocyanure de potassium. Au contact de l'air, il s'altère rapidement, absorbe de l'oxygène et se décompose en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse.

On le conserve assez facilement dans une solution de cyanure de potassium

ou dans l'alcool ; on peut encore le garder, sans qu'il se décompose, en le desséchant avec soin dans le vide et en l'enfermant dans des tubes bien secs.

A l'air et sous l'action de la chaleur, il se décompose en sesquioxyde de manganèse et en cyanate de potasse, de la même façon que le ferrocyanure.

Il n'est pas attaqué par les alcalis caustiques et les carbonates alcalins. Les acides, même étendus, le décomposent en dégageant de l'acide cyanhydrique. Le véritable dissolvant du manganocyanure est le cyanure de potassium. La solution est jaunâtre et se conserve quelque temps à froid, mais si l'on vient à élever la température, elle s'oxyde rapidement avec formation de manganicyanure.

Les corps oxydants, tels que le chlore, les hypochlorites, le permanganate de potasse, oxydent immédiatement la solution de manganocyanure et la changent en manganicyanure.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur ce sel et ramène à l'état de manganocyanure une solution de manganicyanure (Descamps, *loco citato*).

MANGANOCYANURE DE MANGANESE ET DE POTASSIUM

Mn^2KCy^3

Préparation.— Lorsqu'on traite par l'eau le manganocyanure de potassium, le sel commence par se dissoudre rapidement, puis en quelques instants la dissolution se trouble et bientôt elle laisse déposer un abondant précipité vert ; l'eau retient en dissolution du cyanure de potassium.

Séché à 100°, après un lavage complet, ce précipité présente la composition suivante :

$$Mn^2KCy^3.$$

La décomposition du manganocyanure de potassium par l'eau peut donc s'exprimer par l'équation :

$$2(K^2MnCy^3) = Mn^2KCy^3 + 3KCy.$$

On obtient encore ce composé vert dans plusieurs cas, d'abord en versant goutte à goutte un acide dans une solution de manganocyanure : un excès d'acide le redissout.

On le produit aussi en précipitant un sel de manganèse par le manganocyanure de potassium. Cette préparation permet de le considérer comme un manganocyanure de manganèse et de potassium KMn^2Cy^3 analogue au ferrocyanure de fer et de potassium qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le ferrocyanure de potassium, ou bien encore en traitant un sel ferreux par le ferrocyanure.

Ce composé vert a une certaine importance dans l'histoire des cyanures de manganèse. Il permet en effet de préparer le manganocyanure de potassium en quelques instants et sans la moindre difficulté. Il est très soluble dans le

cyanure de potassium chauffé à envion 50° et, si la solution est assez concentrée, elle abandonne par refroidissement le manganocyanure de potassium en très beaux cristaux.

Le manganocyanure de potassium forme un sel double avec le ferrocyanure; il se combine également avec le chlorure pour former un sel double $K^2MnCy^3 + KCl$ et avec l'iodure de potassium (Descamps, *loco citato*).

MANGANOCYANURE DE SODIUM

Na^2MnCy^3

On le prépare de la même façon que le manganocyanure de potassium en remplaçant le cyanure de potassium par celui de sodium.

On l'obtient sous forme de cristaux d'un bleu foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et présentant les mêmes propriétés que le sel de potassium. La dissolution dans l'eau s'altère aussi rapidement que celle du manganocyanure de potassium. Il se forme dans ce cas un précipité vert dont la formule est :

$$Mn^2NaCy = MnNa \left\{ \begin{matrix} Mn \\ Cy \end{matrix} \right.$$

(Descamps, *loco citato*).

MANGANOCYANURE D'AMMONIUM

L'acétate de manganèse et le cyanure d'ammonium donnent un précipité verdâtre renfermant de l'ammoniaque et du cyanure de manganèse; mais la solution de ce précipité, dans un excès de cyanure d'ammonium, n'a pas fourni, par le refroidissement ou par l'addition d'alcool, de manganocyanure bleu cristallisé; il s'est séparé le même composé (Eaton et Fittig, *Ann. der Chem. und Pharm.* et *Bull. de la Soc. chim.* de Paris, t. II, p. 51].

MANGANOCYANURE DE BARYUM

Ba^2MnCy^3

Ce sel s'obtient en chauffant légèrement du carbonate de manganèse ou mieux du cyanure de manganèse en présence d'une dissolution concentrée de cyanure de baryum; après un quart d'heure de contact environ, on filtre la dissolution et on la soumet à une évaporation rapide sous une cloche dans laquelle on fait le vide; sans cette précaution, le cyanure de baryum, s'altérant rapidement, active la décomposition du manganocyanure, et il est impossible d'obtenir des cristaux.

Quand les cristaux sont formés, on décante l'eau mère, on lave ces derniers à l'alcool à plusieurs reprises, puis on les conserve dans l'alcool, qui les préserve de toute altération.

Les cristaux sont bleu très foncé, translucides, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Ils sont très altérables à l'air et se décomposent par oxydation en sesquioxyde de manganèse et en manganicyanure de baryum rouge.

Ce sel est décomposable par les acides avec dégagement d'acide cyanhydrique. Le chlore le transforme rapidement en manganicyanure.

La décomposition par l'eau est identique avec celle que présente le sel de potassium; il se dissout d'abord très rapidement, puis bientôt la liqueur se trouble et laisse déposer une poudre verte, tandis que l'eau retient du cyanure de baryum.

La composition de ce sel vert est exprimée par la formule :

$$Mn^2BaCy^3 = \left.\begin{matrix}Mn\\Ba\end{matrix}\right\} MnCy^3$$

C'est le manganocyanure de baryum et de manganèse.

Ce sel s'altère au contact de l'eau ou de l'air humide, mais, bien desséché, il se conserve sans altération. On peut le préparer par double décomposition comme le sel de potassium analogue et s'en servir de même pour préparer le manganocyanure de baryum (Descamps, *loco citato*.)

MANGANOCYANURE DOUBLE DE BARYUM ET DE POTASSIUM

$$BaKMnCy^3 = \left.\begin{matrix}Ba\\K\end{matrix}\right\} MnCy^3$$

Préparation. — Ce sel s'obtient rapidement en dissolvant le composé vert $\left.\begin{matrix}Mn\\Ba\end{matrix}\right\} MnCy^3$ dans une solution concentrée de cyanure de potassium.

M. Descamps l'a encore obtenu en dissolvant dans le cyanure de baryum le manganocyanure de manganèse et de potassium $\left.\begin{matrix}Mn\\K\end{matrix}\right\} MnCy^3$ dont il a été question plus haut.

Propriétés. — Par l'un ou par l'autre de ces procédés on obtient, en évaporant les liqueurs, de petits cristaux bleuâtres solubles dans l'eau, très altérables et qu'on peut conserver dans l'alcool (Descamps).

MANGANOCYANURE DE STRONTIUM

$$St^2MnCy^3$$

Ce sel se prépare de la même façon que le manganocyanure de baryum. Il possède la même couleur et les mêmes propriétés.

La solution dans l'eau se décompose rapidement et donne le composé vert

correspondant qui est un *manganocyanure de strontium et de manganèse* de formule $\left.\begin{matrix}St\\Mn\end{matrix}\right\}MnCy^3$.

MANGANOCYANURE DE CALCIUM

$$Ca^2MnCy^3$$

Ce sel présente une grande analogie avec le sel de baryum. Sa préparation, sa couleur et ses propriétés sont les mêmes.

MANGANOCYANURE DE MANGANÈSE ET DE CALCIUM

$$Mn^2CaCy^3 = \left.\begin{matrix}Mn\\Ca\end{matrix}\right\}MnCy^3$$

Préparation. — On verse dans un sel de manganèse une dissolution concentrée de cyanure de calcium. Il ne se forme d'abord aucun précipité, mais après quelques minutes la liqueur claire se trouble subitement et laisse déposer un précipité vert qu'on peut facilement laver par décantation et recueillir sur un filtre.

Propriétés. — Desséché à 100°, ce précipité, présente la composition suivante :

$$Mn^2CaCy^3 = \left.\begin{matrix}Mn\\Ca\end{matrix}\right\}MnCy^3.$$

C'est le manganocyanure de manganèse et de calcium. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, très altérable à l'air humide, mais il se dissout parfaitement dans le cyanure de calcium, et la liqueur colorée qui en résulte, évaporée dans le vide, abandonne des cristaux d'un bleu très foncé de manganocyanure de calcium.

Ce sel est très soluble dans l'eau; mais la dissolution se décompose rapidement et de la même manière que les sels de potassium et de baryum examinés précédemment.

Le manganocyanure de calcium est déliquescent, très altérable au contact de l'air; il se conserve assez bien dans l'alcool.

Si l'on dissout dans le cyanure de potassium ou dans le cyanure de baryum le composé vert $\left.\begin{matrix}Mn\\Ca\end{matrix}\right\}MnCy^3$ dont on vient de parler, on obtient des manganocyanures doubles à base de calcium et de potassium ou de baryum.

Ces sels doubles ont la même couleur bleue caractéristique des manganocyanures alcalins et terreux.

Les manganocyanures de baryum, de strontium et de calcium dont il vient d'être question sont difficiles à obtenir en quantité, à cause de la rapidité

avec laquelle s'altèrent les solutions concentrées des cyanures simples de ces trois métaux.

L'évaporation rapide dans le vide permet seule d'obtenir les cyanures doubles cristallisés.

MANGANOCYANURE DE PLOMB

Le manganocyanure de plomb est un précipité jaune obtenu par double décomposition, qui a permis de préparer une solution d'acide manganocyanhydrique en le décomposant par l'hydrogène sulfuré.

RÉACTIONS QUE DONNE LE MANGANOCYANURE DE POTASSIUM AVEC LES DISSOLUTIONS MÉTALLIQUES.

Sels de zinc. — En traitant un sel de zinc, soluble dans l'eau, par le manganocyanure de potassium, on obtient un précipité violet qui s'altère en quelques heures au contact de l'eau. On peut cependant le laver et le dessécher à 100° sans qu'il se décompose. Il est insoluble dans un excès de réactif.

Le manganocyanure de cadmium possède la même couleur que celui de zinc.

Sels d'alumine. — Par précipitation d'un sel d'alumine on obtient un précipité bleuâtre comme celui de zinc, assez altérable au contact de l'eau.

Sels de fer. — Si l'on verse une dissolution de manganocyanure de potassium dans un sel de protoxyde ou de sesquioxyde de fer, on obtient un précipité bleu foncé de la couleur du bleu de Prusse, mais qui est altérable au contact de l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique.

Sels de manganèse. — Dans les sels de manganèse le manganocyanure de potassium donne un précipité vert qui n'est autre que le manganocyanure de manganèse et de potassium $MnK.MnCy^5$.

Sels de cobalt. — Précipité brun rougeâtre très altérable au contact de l'eau.

Sels de plomb. — Précipité jaune, assez stable.

Sels de cuivre. — Précipité brun rougeâtre.

Sels d'argent. — Précipité gris noircissant presque immédiatement; insoluble dans un excès de réactif.

MANGANICYANURES

Les manganicyanures alcalins, alcalino-terreux et terreux ont tous à peu près la même couleur : ils sont d'un rouge plus ou moins foncé, anhydres, et présentent la même forme cristalline que le ferricyanure de potassium.

On les prépare, soit en abandonnant au contact de l'air la dissolution des manganocyanures correspondants, dans le cyanure de potassium, ou plus rapidement en faisant passer un courant de chlore dans ces dissolutions.

Christensen a obtenu le manganicyanure de potassium en dissolvant 3 parties d'acétate manganique dans une solution de 10 grammes de cyanure de potassium dans 40 grammes d'eau.

On les obtient cristallisés par évaporation : ces sels brunissent lentement à l'air ; ils sont très solubles dans l'eau, mais dans ce cas ils ne tardent pas à se décomposer en laissant déposer du sesquioxyde de manganèse hydraté. Si l'on chauffe cette dissolution, sa décomposition est immédiate.

Les acides dégagent de l'acide cyanhydrique de leurs solutions. Les alcalis sont sans action sur eux. Desséchés dans du papier à filtrer, on peut les conserver dans un flacon bien sec sans qu'ils s'altèrent sensiblement. Ils sont d'ailleurs beaucoup plus stables que les manganocyanures.

Les manganicyanures en dissolution dans le cyanure de potassium sont réduits par l'hydrogène sulfuré et reproduisent les manganocyanures.

L'amalgame de sodium produit le même résultat, mais beaucoup plus rapidement (Descamps).

RÉACTIONS QUE DONNENT LES MANGANICYANURES SOLUBLES AVEC LES SOLUTIONS MÉTALLIQUES.

Sels de zinc. — Précipité rose de manganicyanure de zinc. Ce sel est assez altérable au contact de l'eau, mais on peut le laver vivement et le dessécher sans qu'il s'altère notablement.

Sulfate de cadmium. — Précipité rose analogue à celui que donne le zinc.

Sels d'alumine. — Précipité rose d'apparence gélatineuse.

Sels de protoxyde de fer. — Précipité bleu foncé ; assez altérable.

Sels de sesquioxyde de fer. — Pas de précipité, décomposition rapide de la liqueur.

Sels de manganèse. — Précipité de couleur orangée.

Sels de cobalt. — Précipité brun rougeâtre.

Sels de plomb. — Précipité jaune foncé assez stable.

Sulfate de cuivre. Précipité brun rougeâtre.

Azotate d'argent. — Précipité rouge brique, brunissant très rapidement à l'air.

BORURE DE MANGANÈSE

MnBo

Préparation. — Le manganèse se combine plus aisément que le fer avec le bore ; aussi, tandis qu'il faut recourir à l'emploi du bore cristallisé pour préparer un borure de fer pur, l'acide borique chauffé dans un creuset de charbon avec le carbure de manganèse Mn^2C fournit immédiatement un borure de manganèse en petits cristaux d'un gris violet. L'analyse a montré que c'est une combinaison définie, renfermant exactement un équivalent de bore pour un équivalent de manganèse. Sa formule est donc MnBo (Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1263).

Propriétés. — Le borure de manganèse cristallisé et bien exempt de manganèse en excès se dissout dans les acides, en dégageant de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique gazeux ne l'attaque que lentement au rouge sombre. Il ne décompose l'eau qu'à 100 degrés. Les dissolutions alcalines sont attaquées à une température un peu moins élevée. Le bichlorure de mercure humide le transforme en quelques minutes en chlorure de manganèse, acide borique et acide chlorhydrique. Le cyanure de mercure l'attaque également en présence de l'eau.

Chaleur de combinaison du borure de manganèse et des borures de fer. — MM. Troost et Hautefeuille ont établi que le carbone et le silicium forment avec le manganèse des combinaisons très stables, tandis que ces métalloïdes, en s'unissant au fer à haute température, ne forment que des combinaisons beaucoup moins stables. Il y avait donc un certain intérêt à rechercher si le bore que l'on place d'ordinaire à côté du carbone et du silicium, présenterait dans ses combinaisons avec le fer et le manganèse des différences de même ordre.

Le borure de manganèse à 28 % de bore (MnBo) dégage 1697 calories par gramme, lorsqu'on l'attaque par le bichlorure de mercure humide, tandis que ses éléments, pris à l'état libre, en dégageraient 4184. La différence, 2487 calories, représente la chaleur dégagée dans l'acte de la combinaison ; elle est plus de la moitié de la chaleur totale disponible. Quand aux borures de fer préparés par le bore cristallisé et le fer, un premier produit, encore un peu malléable et contenant 11 % de bore, dégage 1205 calories ; la chaleur calculée, en supposant les éléments libres, serait 1722 calories. La différence, 517 calories, est déjà notable. Un second produit cristallin, cassant, contenant 23 % de bore, dégage 1486 calories. La chaleur calculée en supposant les

éléments libres serait 3097 calories. Il y a donc 1611 calories perdues au moment de la combinaison, c'est-à-dire encore moitié de la chaleur disponible.

En résumé, le borure de manganèse présente les propriétés thermiques de toute combinaison chimique très énergique; il dégage dans le calorimètre beaucoup moins de chaleur que n'en produiraient ses éléments séparés. La différence entre ces deux quantités de chaleur est à peu près aussi considérable quand il s'agit des borures de fer, de sorte que l'opposition que nous avons observée entre les combinaisons formées par le fer pur et le manganèse avec le carbone ou le silicium n'existe plus pour les combinaisons de ces métaux avec le bore.

SILICIURES DE MANGANÈSE

Le siliciure de manganèse a été étudié d'abord par Wöhler [*Ann. der chem. und Pharmacie*, t. CVI, nouvelle série, t. XXV, p. 54, et *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LIV, p. 90]. Voici le procédé qu'il indique pour la préparation de ce composé :

On mélange environ parties égales de fluorure de manganèse, de silicate de potasse, de cryolithe et de sodium. Le mélange est fortement tassé dans un creuset de terre bien sec, et couvert d'une couche de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. On chauffe dans un bon fourneau à vent, et lorsque la réduction est opérée on augmente le feu.

On obtient ainsi un culot bien fondu, très dur, cassant, et offrant une texture feuilletée; on n'y remarque pas la présence de silicium libre.

Ce produit est une combinaison de silicium et de manganèse. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique. Chaque fragment qu'on y jette se recouvre d'une couche grisâtre d'oxyde de silicium qui empêche l'action ultérieure de l'acide. Cet oxyde est bien plus dense que celui qu'on peut obtenir avec un manganèse pauvre en silicium ou avec du chlorure de silicium.

Lorsqu'on attaque le siliciure de manganèse dans l'acide chlorhydrique, l'hydrogène qui se dégage renferme de l'hydrogène silicié. On peut s'en convaincre aisément en faisant passer cet hydrogène à travers un tube chauffé au rouge en un point. Au bout de dix minutes déjà il s'est formé un dépôt miroitant de silicium amorphe.

L'acide fluorhydrique dissout d'une façon complète le siliciure de manganèse avec dégagement d'un hydrogène très fétide. Le siliciure renferme 11,7 % de silicium.

Un autre échantillon, préparé également par Wöhler en calcinant un mélange de chlorure double de sodium et de manganèse, de spath fluor, de silicate de potasse et de sodium, renfermait 13 % de silicium. Cette composition paraît s'accorder avec la formule Mn^5Si.

Dans un troisième essai Wölher a opéré sur un mélange de chlorure de manganèse fondu, de fluorure de calcium, de fluosilicate de potasse et de sodium. Le culot était presque blanc d'argent et très cassant. Sa cassure était

conchoïde et très brillante, propriétés qu'il devait peut-être à cette circonstance qu'on ne l'avait pas fait refroidir lentement. Il renfermait seulement 6,48 °/₀ de silicium.

Enfin, dans un dernier essai, on a fondu un mélange de chlorure de manganèse, de sodium, de sable fin et de cryolithe, les deux dernières substances dans le rapport de 22 : 26. Le culot obtenu, légèrement jaunâtre, montrait des indices de texture cristalline et renfermait 11,57 °/₀ de silicium.

Pour terminer cet exposé nous donnons ici l'étude calorimétrique du siliciure de manganèse par MM. Troost et Hautefeuille :

« Le silicium et le manganèse s'unissent à haute température. Les méthodes décrites par les chimistes donnent des produits renfermant jusqu'à 80 °/₀ de silicium. Nous avons préparé des siliciures moins riches en portant rapidement au rouge blanc un mélange de silicium à 30 °/₀ et de manganèse aussi peu carburé que possible.

En opérant ainsi, nous avons obtenu des siliciures à 8,5 et à 12 °/₀ de silicium, et contenant au plus 1 °/₀ de carbone.

Ces siliciures sont attaqués assez rapidement par le bichlorure de mercure humide ; ils fournissent des données calorimétriques précises.

	Chaleur dégagée.	Chaleur calculée à partir des éléments.	Différence.
	—	—	—
1 gramme de siliciure à 8 de silicium et 1 °/₀ de carbone.	1550	2160	850
1 gramme de siliciure à 12 de silicium et 1 °/₀ de carbone.	1250	2280	1030

Les chiffres de la première colonne nous montrent que la quantité de chaleur dégagée diminue quand la proportion de silicium augmente; c'est l'inverse de ce que nous avons constaté avec le siliciure de fer.

Les carbures de manganèse nous avaient déjà donné des résultats analogues et nous avions pu en déduire immédiatement que l'union du carbone avec le manganèse se fait avec dégagement de chaleur, et que par suite les carbures de manganèse sont des combinaisons stables.

Mais ici le silicium étant attaqué en même temps que le manganèse, il est nécessaire de comparer la chaleur de chloruration du silicium à celle de ses éléments. Or le manganèse à 1 °/₀ dégagerait par gramme 1910 calories, et le silicium cristallisé donnerait 5140 calories. Ces données permettent de calculer les quantités de chaleur que dégageraient les éléments du siliciure de manganèse pris à l'état de liberté, et de constater, comme le montre la deuxième colonne, qu'elles sont de beaucoup supérieures à celles que donnent les siliciures.

On reconnait ainsi que les éléments à 8,2 °/₀ ont perdu, par le fait de la combinaison, les $\frac{2}{6}$ de la chaleur qu'ils dégageraient s'ils étaient libres.

Les siliciures de manganèse se comportent donc comme les carbures correspondants.

En résumé les déterminations calorimétriques établissent :

1° Que le silicium s'unit au manganèse en dégageant beaucoup de chaleur, et que par suite il forme avec ce métal des combinaisons très stables : c'est ce que nous avons déjà constaté pour le carbone.

2° Que le rapprochement de ces deux métalloïdes, carbone et silicium, se poursuit quand on considère leur action sur le fer ; ils se conduisent tous deux comme s'ils se dissolvaient dans ce métal » (Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXI, p. 264).

SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

GÉNÉRALITÉS

Le manganèse fournit deux séries de sels : les sels de protoxyde et ceux de sesquioxyde. Les premiers sont des sels bien définis, dont la préparation est facile et qui se présentent en beaux cristaux inaltérables à l'air. Les sels de sesquioxyde au contraire, que nous étudierons plus loin, sont plus difficiles à préparer et possèdent une stabilité beaucoup moins grande.

Les sels de protoxyde de manganèse sont colorés en rose pâle, leur saveur est astringente. Les sels solubles sont sans action sur les réactifs colorés : l'acide azotique et le chlore ne les oxydent pas ; les hypochlorites en précipitent lentement de l'oxyde manganique ou les colorent en rouge par suite de la formation d'un permanganate. Les sels insolubles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu et dans la plupart des acides. Lorsque l'acide du sel de manganèse est stable à haute température, les sels de protoxyde ne sont pas décomposés par la chaleur.

Quelques chimistes et en particulier Woelcker avaient attribué la coloration rose des sels de manganèse soit à une petite quantité d'acide permanganique ou d'un sel manganique, soit à la présence d'un sel de cobalt. M. Gorgeu a démontré que les sels de protoxyde purs possèdent bien une couleur rose (Sur la coloration des sels manganeux, par M. Gorgeu, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLII, p. 70).

La présence de l'acide permanganique dans les sels de protoxyde est inadmissible : il suffit de rappeler que les permanganates sont immédiatement décolorés par les solutions de sels manganeux avec production d'un peroxyde hydraté insoluble. Un sel de sesquioxyde ne peut pas être la cause seule de la coloration, puis les dissolutions manganiques sont de suite décolorées par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et le sulfure de manganèse ; or, après l'addition de ces réactifs, les liqueurs manganeuses restent toujours roses : on ne peut donc plus attribuer cette teinte persistante à une cause étrangère autre que le cobalt.

Parmi les sels de manganèse cristallisés du commerce le sulfate est celui qui a été le plus employé dans les recherches de M. Gorgeu. Il peut contenir, entre autres impuretés, de petites quantités de sels de cobalt, de cuivre, de fer, de nickel, tous métaux qui, à cause de leur couleur, doivent apporter

quelques changements dans la teinte des dissolutions manganeuses. Il était donc indispensable que le procédé employé pour séparer la totalité du cobalt permît aussi d'éliminer complètement les trois autres métaux.

Les procédés les plus employés pour purifier les sels de manganèse sont dus à MM. Barreswil (*Ann. de chim et de phys.*, 3e série, t. XVII), Lassaigne (*Ann. de chim. et de phys.*, 2e série, t. XI), Lefort (*The Chimist*, 1852), Reuben Philipps (*The Chimist*, 1846), et Voelker (Berzelius, 1848). Ceux de MM. Barreswil et Voelker seuls conduisent à des résultats satisfaisants. Le premier repose sur l'emploi simultané du carbonate de baryte et de l'hydrogène sulfuré ; ainsi que la fait remarquer M. Stœcker, ce procédé est surtout efficace, par suite de la production de sulfure de baryum. Le second, basé sur l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque, est encore plus expéditif et plus sûr, mais il présente l'inconvénient d'introduire des sels ammoniacaux dans les liqueurs.

Le mode de purification auquel M. Gorgeu s'est arrêté repose sur la propriété que possède le sulfure manganeux, surtout en présence de l'acide sulfhydrique, de précipiter complètement de leurs dissolutions le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel. Une solution contenant 1/20 0000 de ces métaux en dissolution noircit encore à l'ébullition une quantité notable de sulfure de manganèse.

La même précipitation peut être effectuée en présence du manganèse à chaud ou à froid : à chaud, en maintenant pendant assez longtemps à l'ébullition le mélange de la dissolution impure et du sulfure ; à froid, en agitant pendant quelques minutes ce même mélange, saturé préalablement d'hydrogène sulfuré. Cette dernière méthode présente le double avantage d'opérer plus facilement et plus promptement une purification complète. Il suffit en effet de verser dans la liqueur impure et concentrée une dissolution de sulfure de baryum saturé d'hydrogène sulfuré ; il y a en même temps production de sulfure manganeux et dégagement d'acide sulfhydrique. Une fois le mélange saturé de gaz on agite pendant quelques minutes. On filtre une partie de la liqueur et l'on reconnait que la purification est terminée lorsque, par une nouvelle addition de réactif, on obtient un précipité couleur de chair sans aucun mélange de noir. Il faut surtout avoir soin que les liqueurs soient bien saturées d'hydrogène sulfuré.

Le principe de la purification repose sur une propriété importante que possède l'eau saturée de gaz sulfhydrique de ne pas dissoudre les sulfures de cobalt, de cuivre, de fer, de nickel, et au contraire de pouvoir tenir en dissolution une proportion notable de sulfure manganeux. Une fois ce fait connu il est facile d'expliquer comment s'effectue la purification. Lorsque la solution est saturée d'hydrogène sulfuré, elle dissout du sulfure manganeux ; celui-ci, d'après la loi de double échange, précipite à l'état de sulfure insoluble une certaine quantité des métaux étrangers, une nouvelle proportion de sulfure manganeux entre alors en dissolution pour continuer la précipitation, et ainsi de suite jusqu'à ce que la totalité des métaux étrangers ait été éliminée.

Des dissolutions d'azotate, de chlorure, de sulfate, d'acétate manganeux ainsi purifiés restent toujours roses. Si l'on admet que la teinte soit due à des causes étrangères, comme les sels manganiques sont décomposés par les

réactifs employés à la purification, il faut nécessairement l'attribuer dans ces circonstances à une petite quantité de cobalt sur laquelle le sel de manganèse aura empêché le sulfure d'agir : il faut donc prouver qu'il ne reste point de cobalt dans la liqueur.

Pour y parvenir, M. Gorgeu admet que la cause de la coloration persistante soit une certaine quantité de cobalt échappée à l'action du sulfure ; si l'on évalue cette proportion, en comparant entre elles, dans des tubes de même diamètre, les teintes des dissolutions de manganèse et de cobalt, on trouve qu'une dissolution de sulfate de manganèse pur renfermant la moitié de son poids de sel présente, après avoir été purifiée, une teinte rose sensiblement de même intensité qu'une liqueur contenant 0,267 °/₀ de chlorure de cobalt cristallisé.

Dans l'hypothèse où l'on se place le rapport du cobalt au manganèse serait donc de 4/1000 environ. Or le sulfure de baryum dans la dissolution manganeuse donne naissance à un précipité couleur de chair pur. Si avant de verser ce réactif on ajoute une proportion de cobalt égale à la cent cinquantième partie de la quantité que la liqueur est supposée contenir, ou, en d'autres termes, un peu plus que 1/40000 du poids du manganèse, on obtient immédiatement à froid un précipité noirâtre. Les résultats seraient certainement les mêmes en opérant avec le chlorure et l'azotate. Or, si l'on admet que la dissolution renferme déjà une certaine proportion de cobalt, comment expliquer qu'une quantité cent cinquante fois plus petite communique une nuance toute différente au sulfure manganeux ? Peut-on supposer qu'il existe entre les sels de manganèse et ceux de cobalt des combinaisons définies, dans lesquelles le rapport des deux métaux serait invariablement de 4/1000 à moins de 1/40000.

D'après M. Gorgeu, les trois causes de coloration attribuées par les chimistes aux sels manganeux sont insuffisantes pour rendre compte dans tous les cas de cette coloration, et il en résulterait que les dissolutions concentrées des sels de protoxyde de manganèse purs sont colorés en rose.

Sur les teintes diverses des sels manganeux. — La coloration des dissolutions manganeuses pures une fois admise, on doit pouvoir se rendre compte facilement des intensités différentes que présentent dans leur teinte les sels solubles et les sels insolubles.

Sels solubles. — Les dissolutions bien pures de sulfate, d'azotate, de chlorure et d'acétate de manganèse sont toujours colorées, et déposent constamment des cristaux roses, même en présence de l'acide sulfureux.

Sels insolubles. — Les sels de manganèse insolubles obtenus par double décomposition sont blancs, comme on le sait : le sulfite, le tartrate, le phosphate, l'oxalate, le borate et le carbonate en sont des exemples : mais beaucoup de chimistes ignorent que ces mêmes composés obtenus à l'état cristallin présentent ordinairement une teinte rose très sensible. La couleur blanche des précipités amorphes, résultant nécessairement de leur opacité et leur extrême état de division, ce fait ne peut plus être une objection sérieuse contre la couleur rose des sels solubles. Il est facile, du reste, d'expliquer par une analogie la production de ce phénomène : en effet, les sels ferreux et manganeux présen-

tent des teintes dont les intensités sont très comparables, et bien que les dissolutions du fer au minimum soient sensiblement les plus colorées, les précipités amorphes qu'elles produisent avec les sulfites, phosphates, borates et tartrates solubles sont tout à fait blancs : on comprend donc que les sels manganeux soient également incolores.

M. Gorgeu a donc pu supposer qu'on n'a pas encore obtenu de dissolutions manganeuses pures incolores. Si maintenant on admet que les sels solubles incolores qui ont été préparés peuvent contenir des impuretés, il est facile d'expliquer pourquoi ils ne sont pas colorés.

Deux causes d'erreur ont pu échapper à l'attention des chimistes qui sont parvenus à ce résultat. La première dépend des circonstances dans lesquelles on se place pour observer les teintes des sels dissous ou cristallisés. En effet, si la surface que l'on regarde par transparence à travers le liquide ou les cristaux est verte au lieu d'être blanche, il est facile de comprendre comment, dans ces circonstances, des sels roses aient pu paraître incolores, le rose et le vert produisant par leur réunion sur la rétine la sensation du blanc.

La deuxième cause d'erreur, celle qui joue le rôle le plus important, dépend de la nature des métaux étrangers contenus dans le sel de manganèse. M. Gorgeu a constaté en effet, et ce résultat était facile à prévoir, que l'on peut aisément décolorer des dissolutions concentrées de manganèse en y ajoutant un sel de cuivre, de nickel ou de protoxyde de fer. Au moyen du sulfate de nickel la décoloration est complète lorsque le rapport du nickel au manganèse est de 8/1000. A l'aide du sulfate ferreux pur, ce rapport doit s'élever à 40/100, résultat qui prouve combien est faible la teinte verte des sels ferreux, puisque leur pouvoir décolorant n'est que le cinquantième de celui des dissolutions de nickel. Enfin au moyen du sulfate de cuivre la plus grande décoloration est effectuée lorsque le rapport du cuivre au manganèse est égal à 11/1000. Cette dissolution vue dans un tube, sous une épaisseur de quelques centimètres, paraît incolore : en masse elle présente une légère teinte violacée ; ce qu'il était facile de prévoir. Par l'évaporation spontanée cette solution laisse déposer des cristaux à peine teintés de violet. L'existence du nickel ayant été constatée dans les sels manganeux par M. Grégory (Millon, 1848), et en petite quantité dans le kupfermanganèse par M. Rammelsberg (Violette et Archambaud), celle du cuivre l'ayant été par MM. Credner Kerstein et Rammelsberg (Violette et Archambaud), on peut donc supposer que la présence d'un de ces métaux au moins ait pu permettre à des chimistes de préparer des sels incolores. Afin de confirmer cette conclusion, M. Gorgeu cite l'examen qu'il a fait d'un sulfate manganeux ne présentant qu'une teinte légèrement violacée. Il avait été déposé par une eau mère à peine colorée, et donnait lui-même une solution incolore. Dans ces liqueurs, l'hydrogène sulfuré donna naissance à un précipité noir présentant tous les caractères du sulfure de cuivre : la dissolution filtrée était rose, et conservait cette teinte après l'action des sulfures.

La présence du cuivre est bien facile à justifier, car le bioxyde employé à la fabrication du sel avait été pulvérisé dans un mortier de bronze. Telles sont les considérations qui font regarder comme impurs les sels manganeux que l'on obtient incolores. M. Gorgeu résume ainsi ses recherches :

1° A l'état de cristaux comme sous forme de dissolutions, les sels manganeux solubles sont roses.

2° Les sels manganeux solubles incolores sont impurs.

3° Les sels insolubles, qui à l'état amorphe, sont blancs peuvent en général être obtenus sous formes de cristaux roses.

SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

SO^3,MnO

Préparation. — Le procédé le plus simple consiste à attaquer du carbonate de protoxyde de manganèse par l'acide sulfurique étendu. Le liquide est ensuite filtré, porté à l'ébullition et enfin évaporé. Par refroidissement on obtient des cristaux de sulfate de protoxyde de manganèse.

On peut aussi chauffer à feu doux un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse de consistance pâteuse ; il se forme du sulfate neutre soluble et un résidu insoluble qu'on sépare par lavage. Le sulfate de manganèse ainsi obtenu, n'est pas pur, il renferme surtout de l'oxyde de fer provenant du bioxyde employé, ou une petite quantité de carbonate de manganèse. On évapore la liqueur comme précédemment, jusqu'à cristallisation.

Le manganèse métallique est peu attaquable par l'acide sulfurique concentré, mais l'acide étendu le dissout avec facilité en fournissant du sulfate de protoxyde de manganèse.

Une méthode assez avantageuse consiste à employer parties égales de sulfate de protoxyde de fer et de bioxyde de manganèse. Les deux corps, mélangés intimement, sont calcinés et l'on traite par l'eau le résidu refroidi. Le sel se dissout et il reste un mélange de sesquioxyde de fer et de bioxyde de manganèse. Le sulfate ainsi obtenu est exempt de fer.

C. Brunner indique le procédé suivant : on calcine dans un creuset 100 parties de bioxyde de manganèse avec 40 parties de soufre et 10 parties de poussier de charbon. La masse pulvérisée est traitée par une petite quantité d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré, puis elle est épuisée par l'eau. La solution aqueuse est ensuite évaporée à sec avec addition de quelques centimètres cubes d'acide azotique pour peroxyder le fer. Le résidu, calciné légèrement, est de nouveau repris par l'eau, puis mis en digestion avec du carbonate de chaux ou de manganèse pour précipiter tout le fer ; après la séparation du sulfate de chaux, le sulfate de manganèse cristallise par l'évaporation. Le sel est tout à fait pur (*Poggend. Ann.*, t. CI, p. 264). La purification du sulfate de manganèse peut aussi être effectuée au moyen du sulfure de baryum, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment à propos des recherches de M. Gorgeu.

Propriétés. — Le sulfate de manganèse est légèrement rosé. Il est soluble dans l'eau presque en toutes proportions. Les cristaux obtenus entre 0° et 6° sont isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer $SO^3,FeO,7HO$ et renferment 7 équivalents d'eau. Ils sont rose pâle et transparents. Ceux que l'on obtient

entre 7° et 20° ne renferment que 5 équivalents d'eau et sont isomorphes avec le sulfate de cuivre (Mitscherlich, Regnault). Entre 20° et 30° le sulfate de manganèse se dépose sous forme de prismes orthorombiques à 6 pans, volumineux et transparents, incolores ou un peu rosés, ces cristaux renferment 4 équivalents d'eau et sont d'une densité égale à 2,092 (Kopp). Le sel, qui contient 7 équivalents d'eau, entre en fusion à + 18°; si l'on concentre un peu cette liqueur par évaporation, il se sépare un sel à deux équivalents d'eau. D'après Brandes, si l'on fait évaporer une dissolution concentrée du sel, il se dépose en partie sous forme d'une croûte cristalline, en partie sous celle d'une poudre contenant 3 équivalents d'eau. Cependant il n'y a pas de différence sensible entre le sel à 7 équivalents d'eau fondu à + 18° et une dissolution chaude et concentrée du même sel, et il se pourrait que le sel se déposât dans les deux cas avec la même quantité d'eau. Brandes a tenté de produire ce sel avec une autre proportion d'eau. Selon lui, le sel à 7 équivalents d'eau s'effleurit à une température de + 10° à + 12° et se convertit en un sel à 6 équivalents d'eau dont il perd 2 équivalents à 18°. Arrosé d'alcool anhydre, abandonné pendant quelques jours à une température de + 10°, le sel à 7 équivalents d'eau se réduit en une poudre qui ne contient que 5 équivalents; cette proportion n'est que de 4 équivalents, si la digestion s'est faite à + 20°. Enfin Kühn rapporte que si l'on mêle une dissolution concentrée de ce sel avec de l'acide sulfurique, et qu'on la fasse évaporer au moyen de la chaleur, il se sépare un sel grenu qui ne renferme qu'un équivalent d'eau. On peut donc obtenir ce sel avec une quantité d'eau variant de 1 à 7 équivalents; cependant il convient de ne regarder comme bien établies que les seules combiuaisons qui renferment 1,4 et 7 équivalents d'eau. La quantité d'eau la plus commune est de quatre équivalents. Les cristaux s'effleurissent légèrement dans l'air sec; soumis à l'action de la chaleur ils se réduisent en une poudre blanche.

Le sulfate de protoxyde de manganèse est très soluble dans l'eau. A 15° le sel anhydre demande à peine plus de 2 parties d'eau pour se dissoudre. D'après Brandes, il ne faut même pas une partie d'eau à 50° pour le dissoudre, mais si la température vient à être élevée au-dessus de ce point, une portion du sel se précipite, pour se redissoudre par le refroidissement jusqu'à 50°. L'alcool à 85° ne dissout pas le sulfate de manganèse; à 87°,2 100 parties d'alcool dissolvent 0,6; à 90°,2 100 parties dissolvent 4,1. Le sulfate neutre se dissout dans 20 parties d'acide sulfurique bouillant. Cette solution laisse par refroidissement déposer un sel acide $2SO^3,HO,MnO$. Ce sel a la forme de prismes asbertoïdes infusibles accompagnés de lamelles fusibles constituant le sel $3SO^3HOMnO^3$. Si l'on emploie l'acide de 1,6 de densité, on obtient des lamelles nacrées de sel acide hydraté $2SO^3,HO,MnO + HO$.

Dans ses importantes recherches sur les courbes de solubilité des sels, M. Etard a montré récemment que les divers sulfates présentent un maximum de solubilité identique à celui que fournit le sulfate de soude. C'est là une propriété générale des sulfates qui ne souffre d'exception que pour les sels de potasse et de rubidium. Il peut arriver que ce maximum se présente au-dessous de zéro ou au-dessus de 100°; c'est pourquoi il convient de prendre les solubi-

lités, comme l'a fait M. Etard, dans des intervalles très grands de température. La solubilité du sulfate de manganèse croît de 0° à 55° puis décroît de 55 à 145°, où le sel devient tout à fait insoluble. La première ligne ascendante représente la solubilité du sel $SO^3,MnO,5HO$. A partir de 55° il se dépose le sel $SO^3,MnO,2HO$, qui est fort peu soluble, en quantités de plus en plus grandes jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que de ce sel insoluble dans le tube. Pour prendre la solubilité au-dessus de 100°, sous pression, M. Etard se sert d'un appareil très analogue au tube de Faraday.

On place le sel dans le fond d'un tube en verre vert résistant, avec une quantité d'eau notablement insuffisante pour le dissoudre, même à chaud.

On étrangle ensuite le tube en son milieu, en ayant soin de le courber en même temps ; quant cet étranglement est refroidi, on ferme la branche ouverte en l'étirant. L'appareil possède alors la forme d'un V renversé. Ce tube est complètement noyé dans un bain d'huile muni d'un thermostat, que l'on chauffe à température constante pendant environ une heure; on agite plusieurs fois, puis finalement on fait passer la solution, par décantation, d'une branche dans l'autre. Après refroidissement on coupe l'appareil en son milieu par un trait de lime, puis on pèse et l'on procède à l'analyse. Ces expériences à températures élevées sont parfois dangereuses, car les tubes scellés éclatent quelquefois au fond du bain d'huile chaude, qui est ainsi projeté en entier.

Toutes les nombreuses courbes publiées par M. Etard expriment non pas la quantité de sel que 100 parties d'eau peuvent dissoudre, comme dans les courbes de Gay-Lussac, mais bien la quantité de sel anhydre contenue dans 100 parties de la solution à la température considérée. Les résultats sont exprimés soit par une construction géométrique comme ci-dessous (fig. 13) soit

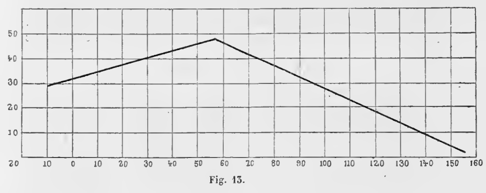


Fig. 13.

par une formule. Le phénomène normal de la solubilité étant, d'après M. Etard, toujours représenté par une droite; cette formule est l'équation de la droite

$$Q = a + b\,t^{\circ}$$

$Q =$ quantité de sel pour cent ; $a =$ constante ; $b =$ coefficient de solubilité par degré $t^{\circ} =$ température.

La figure 13 indique, d'après ces données expérimentales, la solubilité du sulfate de manganèse.

Chauffé, le sulfate de manganèse anhydre fond au rouge sans se décomposer ; cette propriéte permet de séparer assez exactement le fer du manganèse. A une température très élevée le sel se détruit en fournissant de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et de l'oxyde de manganèse.

$$3(SO^3,MnO) = SO^2 + 2SO^3 + Mn^3O^4.$$

Maintenu dans un courant d'hydrogène au rouge, le sulfate de manganèse fournit une poudre verte qui est un oxysulfure de manganèse de formule Mn^2OS.

SULFATE DE MANGANÈSE NATUREL

$SO^3,MnO,7HO$

D'après M. Carnot, qui a eu l'occasion de l'examiner à l'École des mines, ce sulfate est en petites masses cristallines formées de fibres parallèles qui sont soudées ensemble, transparentes et incolores dans leur état primitif, mais s'effleurissant rapidement à l'air et devenant alors blanches, opaques et en quelques sortes farineuses. Le sulfate de manganèse naturel ou mallardite est facilement soluble dans l'eau ; sa solution donne avec les sels de baryte un précipité blanc ; avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité tantôt franchement rosé, tantôt grisâtre, suivant que le fragment renferme des quantités plus ou moins grandes de sulfate de fer. Chauffé dans un tube, il dégage de l'eau et forme une masse boursouflée blanche ; à une température plus élevée, on obtient des vapeurs d'acide sulfurique et un résidu brun qui, fondu avec le borax ou bien avec le nitre et le carbonate de soude, donne soit la perle améthyste soit la masse verte du caméléon minéral, qui caractérisent le manganèse.

L'analyse de fragments choisis, bien exempts de parties terreuses ou effleuries a donné.

		Oxygène.	
Résidu insoluble dans l'eau..	1,6	»	
Acide sulfurique.	29,0	17,40	$=5,80\times3$
Protoxyde de manganèse.. .	23,6	5,31	
Magnésie.	0,6	0,24	$=5,75\times1$
Chaux	0,7	0,20	
Eau (différence)..	44,5	39,55	$=5,65\times7$
	100,0		

Les rapports des quantités d'oxygène conduisent exactement à la formule du sulfate de manganèse à 7 équivalents d'eau :

$$SO^3,MnO + 7\,HO.$$

On connaissait déjà quelques minéraux renfermant du sulfate de manganèse,

mais soit avec un seul équivalent d'eau (szmikite), soit avec du sulfate de magnésie (fauserite) ou du sulfate d'alumine (apjohnite, dietrichite). Le nouveau minéral se distingue donc nettement, par sa composition chimique, des espèces précédemment connues.

Il est d'ailleurs également caractérisé par son aspect extérieur, sa texture fibreuse et sa forme cristalline, que l'on peut reconnaître avec l'aide du microscope polarisant. Observant en effet entre les nicols croisés des fibres isolées du minéral, fibres qui sont prismatiques et aplaties suivant la face g', M. Mallard a trouvé qu'elles s'éteignent quand leur direction fait avec la section principale des nicols un angle de 45 degrés environ. Le minéral est donc cristallisé dans un système oblique, sans doute le système clinorhombique, qui est celui des cristaux artificiels à 7 équivalents d'eau des sulfates de la série magnésienne. Le minéral abandonné à l'air devient blanc et opaque ; il subit en même temps une perte de poids notable et arrive sensiblement à la composition :

$$SO^3.MnO + 5HO.$$

On a trouvé précisément cette même composition à des cristaux transparents, du système triclinique, préparés par évaporation lente, à la température de 15 degrés environ, d'une dissolution de sulfate de manganèse artificiel. Il faut que la cristallisation s'opère au-dessous de 6 degrés pour que les cristaux soient clinorhombiques et à 7 équivalents d'eau.

On peut inférer de là que la mallardite s'est formée à basse température dans le gisement de Lucki-Boy. Son origine semble devoir être attribuée à une altération, par les agents atmosphériques, de sulfures de manganèse naturels, qui se seraient trouvés là en bien plus grande abondance que dans les autres gîtes où ils ont été signalés jusqu'ici. (Ad. Carnot, *Compt. rend.*, t. VIII, p. 1258.)

FLUORESCENCE DU SULFATE DE MANGANÈSE

M. Lecoq de Boisbaudran a découvert que les composés du manganèse présentaient des fluorescences remarquables, tant à cause de la variété et de l'éclat de leurs couleurs que par leur résolution spectrale en une bande caractéristique qui varie d'aspect et de position avec la nature de la substance manganésifère. (Fluorescence des composés du manganèse soumis à l'effluve électrique dans le vide ; par M. Lecoq de Boisbaudran. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CIII, p. 468.)

Voici le détail des expériences rapportées par M. Lecoq de Boisbaudran :

1° Le sulfate de manganèse seul (préalablement chauffé au rouge sombre, suivant le procédé imaginé par M. Crookes pour les terres rares) ne fluoresce pas sensiblement dans le vide.

L'oxyde salin de manganèse Mn^3O^4, provenant de la calcination du carbonate ne donne rien.

2° Le sulfate de chaux seul ne fournit (après avoir été porté au rouge sombre) qu'une faible fluorescence à spectre continu ; mais, quand il renferme un peu de sulfate de manganèse il s'illumine d'une magnifique teinte verte. Une trace de manganèse suffit pour produire cette fluorescence. Avec $\frac{1}{100}$ de sulfate la fluorescence est très belle, et superbe avec $\frac{1}{20}$. Le spectre est pour ainsi dire continu ; cependant il ne contient presque pas de rouge, non plus que de violet : c'est donc plutôt une très large bande commençant d'une façon indécise vers $\lambda = 660$, ayant son maximum d'intensité vers 540 et se terminant très vaguement entre le bleu et le violet.

Le carbonate de chaux (non préalablement chauffé) ne s'illumine presque pas dans le vide ; mais après forte calcination il produit une fluorescence un peu variable suivant les préparations, mais généralement d'un violet bleu sur les points les plus directement soumis à l'action de l'électrode, violette un peu plus loin, enfin d'un vert bleuâtre à une distance plus grande[1]. Les spectres de ces fluorescences sont continus[2].

Avec le même carbonate de chaux rendu légèrement manganésifère on obtient (après forte calcination) une magnifique fluorescence jaune orangé. Ici la lumière se condense en une brillante bande spectrale nébuleuse commençant, à $\lambda = 670$ environ, ayant son maximum d'intensité vers 589, la fin de son éclairage principal vers 553, et se perdant vaguement vers 526. Avec $\frac{1}{100}$ de protoxyde de manganèse la fluorescence jaune orangé est très belle ; elle constitue une réaction qui paraît être encore plus sensible que celle de la fluorescence verte du sulfate de chaux additionné de sulfate de manganèse.

3° Le sulfate de magnésie seul (chauffé un instant au rouge sombre) ne m'a donné qu'une faible fluorescence d'un blanc verdâtre, à spectre continu, mais une petite proportion de sulfate de manganèse lui communique la propriété de fluorescer en rouge magnifique. Le spectre se compose d'une belle bande qui commence, nébuleuse, à $\lambda = 672$ environ, possède son maximum d'éclat vers 620, la fin de son éclairage principal vers 583, et se perd vaguement vers 554.

Du carbonate de magnésie pur n'a pas donné de fluorescence notable, après forte calcination.

Le même carbonate de magnésie contenant un peu de carbonate de manganèse et fortement calciné fournit même fluorescence et bande que le mélange de sulfate de magnésie et de sulfate de manganèse.

4° L'oxyde de zinc, pur ou manganésifère et calciné, ne m'a pas donné de fluorescence notable.

Avec du sulfate de zinc seul, je n'ai obtenu, après calcination au rouge sombre, qu'une faible fluorescence rose pâle, spectre continu.

1. Les sels de chaux réputés purs sont rarement exempts de strontiane et possèdent une belle fluorescence bleue. Je me suis assuré que le carbonate de chaux actuel contient une légère trace de carbonate de strontiane.

2. Les spectres que j'appelle ici continus ne s'étendent pourtant pas sur toute l'échelle spectrale ; ce sont, en réalité, de larges bandes très diffuses, qui s'avancent plus ou moins vers le rouge ou le violet, suivant la couleur de la fluorescence.

Le même sulfate de zinc contenant un peu de sulfate de manganèse produit, après chauffage au rouge sombre, une magnifique fluorescence d'un rouge un peu moins orangé que celui fourni par le sulfate de magnésie et de manganèse.

Une belle bande spectrale commence nébuleuse, à $\lambda = 672$ environ, a son maximum d'éclat vers 628, la fin de son éclairage principal vers 560, et s'éteint vaguement vers 538.

5° L'oxyde de cadmium, seul ou uni à l'oxyde de manganèse et calciné, n'a rien montré de notable.

Du sulfate de cadmium réputé pur, n'a donné, après avoir été porté au rouge sombre, qu'une très légère fluorescence d'un blanc jaune-verdâtre. On voit au spectroscope une sorte de bande, faible, large et diffuse, qui a son maximum d'intensité dans le jaune vert et paraît indiquer la présence d'une trace extrêmement petite de manganèse, soit dans le chlorure de cadmium d'où j'étais parti, soit dans l'acide sulfurique qui avait servi à la sulfatation.

Avec le même sulfate de cadmium, additionné d'un peu de sulfate de manganèse, on obtient une éclatante fluorescence d'un vert jaune et une très large bande spectrale commençant vaguement vers $\lambda = 662$, ayant son maximum d'intensité vers 559, la fin de son éclairage principal vers 495, et se perdant très vaguement vers 456. C'est la plus brillante des fluorescences du manganèse que j'aie obtenue.

6° Le sulfate de strontiane seul, préalablement chauffé au rouge sombre, produit une assez pâle fluorescence d'un violet lilas clair. Spectre continu.

Le même sulfate de strontiane contenant un peu de manganèse fluoresce assez faiblement en violet rose clair; la teinte est moins bleue, que celle du sulfate de strontiane seul. Spectre continu.

L'oxalate ou le carbonate de strontiane paraissant pur possède (après forte calcination) une très belle fluorescence bleue, moins violette que celle du carbonate de chaux calciné et infiniment plus intense. Les points éloignés du centre d'action de l'électrode sont d'un violet un peu sombre. Spectre continu.

Le même oxalate de strontiane, rendu manganésifère, donne (après forte calcination) une très belle fluorescence bleue, à teinte légèrement plus violette que celle de la strontiane seule. Les points un peu éloignés de l'électrode sont violets. Le spectre de la lumière bleue est continu, mais celui de la fluorescence violette contient une bande diffuse, modérément éclairée, commençant vaguement vers $\lambda = 619$, ayant son maximum de lumière vers 562, et se terminant d'une façon indécise vers 519. On aperçoit, du côté de l'indigo, une trace de bande faible, large et très diffuse.

Ainsi, contrairement à ce qu'on observe avec les sulfates de chaux, de magnésie, de zinc et de cadmium l'introduction du manganèse dans la strontiane et son sulfate ne modifie pas beaucoup la fluorescence de ces corps.

7° Le sulfate de plomb seul, préalablement porté au rouge sombre, fluoresce assez faiblement en bleu violet clair. Spectre continu.

Si le même sulfate contient une trace de sulfate de manganèse il produit une fluorescence d'un joli jaune. Ses points éloignés de l'électrode sont un peu plus orangés. Le spectre consiste en une bande commençant vaguement vers

$\lambda = 656$, ayant son maximum d'éclat vers 582 à 576, et se terminant vaguement vers 551 à 526.

De l'oxyde de plomb manganésifère, modérément ou fortement calciné, ne m'a pas donné de fluorescence notable.

8° Du sulfate de glucine, supposé pur, a produit (après chauffage au rouge sombre) une fluorescence verte d'intensité modérée. Spectre continu.

Avec le même sulfate de glucine contenant un peu de sulfate de manganèse on a une assez jolie fluorescence, notablement plus intense que celle du sulfate de glucine seul, mais cependant pas très brillante. La lumière, d'un vert beaucoup plus jaune que celui du sulfate de glucine, se résout en une bande spectrale (d'éclat assez modéré) qui commence d'une façon indécise vers $\lambda = 669$, atteint son maximum d'éclairage vers 564 et se termine très vaguement vers 484 à 480. Au sein d'un excès de sulfate de glucine, la fluorescence du manganèse ne se développe donc pas considérablement.

Dans les précédentes observations, j'ai surtout cherché à constater les effets dus à la présence du manganèse ; je ne décris donc qu'à titre de simple renseignement les fluorescences particulières des corps dans un excès desquels on a introduit l'oxyde ou le sulfate de manganèse. Je me suis servi de matières relativement très pures, mais on sait combien peu de substance étrangère active suffit pour modifier sensiblement une fluorescence qui n'est pas elle-même très intense.

La fluorescence de certains de ces composés est une réaction extraordinairement sensible du manganèse, et permet de déceler des traces impondérables de ce métal dans des substances naturelles ou artificielles qui, autrement, paraîtraient en être exemptes.

SULFATE DE POTASSE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

$$SO^3,MnO + SO^3,KO + 6HO$$

Préparation. — On mélange des solutions de sulfate de potasse et de sulfate de protoxyde du manganèse, puis l'on évapore jusqu'à ce qu'il se dépose des cristaux. Ces cristaux sont incolores ou du moins très faiblement colorés. Ils répondent à la formule

$$SO^3,MnO,SO^3,KO,6HO.$$

M. Isidore Pierre, en mélangeant les dissolutions des deux sulfates dans le rapport de leurs équivalents, a obtenu un composé qui se présente sous forme d'écailles, d'un blanc très légèrement rosé, qui paraissent appartenir au système prismatique à base rhombe par la dissymétrie de leur modifications et qui ont pour formule :

$$SO^3,MnO,SO^3,KO,4HO.$$

Enfin en maintenant la température entre 40° et 50°, M. Marignac a obtenu

des cristaux clinorhomboédriques de couleur rose pâle. Ces cristaux ne sont pas déliquescents et ne contiennent qu'un seul équivalent d'eau.

SULFATE DE SOUDE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

$SO^3,MnO + SO^3,NaO + 2HO$

Préparation. — Ce sel s'obtient par l'évaporation à 55° d'un mélange de solutions à équivalents égaux de sulfate de soude et de sulfate de protoxyde de manganèse.

Ce sel double n'est pas déliquescent et supporte une température de 100° sans se décomposer. A la température ordinaire les deux sels se séparent de la dissolution à l'état isolé (M. Arrot).

Lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée un mélange de dissolution de sulfate de protoxyde de manganèse et de sulfate de soude, on obtient des cristaux de couleur rose clair, formés par un sel double contenant 4 équivalents d'eau, tandis que entre 40° et 50° il se dépose des cristaux d'un sel double qui ne contient que 2 équivalents d'eau et qui est isomorphe avec le sel double à base de potasse correspondant (M. Marignac).

SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

Ce sel se prépare comme le sel analogue de potasse, et possède les mêmes propriétés. Il est presque incolore et, abandonné à l'air humide, il ne tarde pas à absorber de l'eau et à tomber en déliquescence.

SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET D'ALUMINE

$SO^3,MnO,3SO^3,Al^2O^3,24HO$

Ce sel se rencontre dans la nature. On l'a trouvé près d'Algo-Bey (Afrique méridionale) en cristaux fibreux, brillants, semblables à l'amiante. Il est incolore, soluble dans l'eau ; il ne paraît pas cristalliser en octaèdres et les analyses de Apjohn et Kane y indiquent 25 équivalents d'eau. (*Pogg. Ann.*, t. XLIV, p. 471). La Kéromohalite du canton d'Uri est un alun magnésien dont une partie du magnésium est remplacée par du manganèse (E Schweitzer et Kenngott, *Jahresberg* 1860 p. 789).

SOUS-SULFATE DE MANGANÈSE

$2SO^3,3MnO,3HO$

Préparation. — Pour obtenir le sous-sulfate cristallisé il faut verser len-

tement une solution chaude renfermant 3 à 5 pour 100 de potasse ou de soude dans un grand excès d'une solution bouillante de sulfate de manganèse contenant de 20 à 25 pour 100 de ce sel cristallisé; on maintient ensuite le mélange à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité blanc volumineux produit soit complètement transformé en un dépôt lourd de cristaux rosés.

Ainsi préparé et séché ensuite sur de la porcelaine dégourdie, le sulfate basique se présente sous forme de petits cristaux rosés bien nets. D'après M. Emile Bertrand, ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

Un lavage rapide ne modifie ni la forme ni la composition de ces cristaux, mais les rend plus facilement altérables à l'air; un lavage prolongé les décompose peu à peu, mais sans pouvoir dépouiller complètement d'acide sulfurique l'oxyde resté insoluble.

Le sous-sulfate de manganèse ne perd rien de son poids à 200°; au rouge sombre, il ne retient plus d'eau, ni au rouge blanc, après grillage; il laisse comme résidu de l'oxyde rouge pur Mn^3O^4.

Les résultats de l'analyse de plusieurs échantillons préparés dans des conditions variées ont été constants; ils amènent à conclure que le sulfate basique de manganèse est représenté par la formule

$$2SO^3,3MnO+3HO.$$

(Al. Gorgeu. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1882. t. XCIV, p. 1425.)

SULFITE DE MANGANÈSE

SO^2,MnO

Préparation. — Le sulfite de manganèse cristallisé ne présente pas le même état d'hydratation lorsqu'il est produit à la température ordinaire ou à 100° : dans le premier cas, il contient 3 équivalents d'eau et ses cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique; à 100° il ne retient plus que l'équivalent d'eau et cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit :

Le sel correspondant à la formule MnO,SO^2+2HO peut être facilement obtenu sous forme de cristaux très nets soit en exposant sous une cloche contenant de la soude caustique une solution aqueuse concentrée d'acide sulfureux saturée d'un sulfite de manganèse, soit en abandonnant au repos un mélange formé d'un grand excès de solution étendue de chlorure manganeux et de sulfite alcalin. Ce dernier sel ne doit être ajouté que peu à peu et sans atteindre le moment où le précipité ne se dissout plus.

Le sulfite MnO,SO^2+HO se produit sans mélange du premier, toutes les fois que la précipitation du sulfite de manganèse est faite à 100° ou au delà.

Propriétés. — Ce dernier sulfite est très instable; laissé au sein de son eau

mère, il se transforme à froid en MnO,SO^2+3HO, lentement, lorsque celle-ci est concentrée, rapidement quand elle est étendue, et en quelques minutes au sein de l'eau pure. La présence de l'acide sulfureux active encore cette transformation.

Cette instabilité exige, lorsqu'on veut analyser ce sel, de l'étaler, encore humecté de l'eau bouillante employée à son lavage, sur de la porcelaine dégourdie qui le sèche rapidement.

En cet état, il présente une couleur rosée et ne perd son eau de combinaison qu'au-dessus de 150°.

Le sulfite de manganèse obtenu à froid $MnO.SO^2+3HO$ présente une couleur rose plus pâle que le sel précédent, possède comme lui une réaction légèrement alcaline, mais il commence à se déshydrater à une température beaucoup plus basse.

Ce sulfite est peu soluble dans l'eau; à froid elle en dissout 1/10000 de son poids environ et près de 2/10000 à chaud; il est un peu plus soluble dans les solutions concentrées de sels manganeux, surtout lorsqu'elles sont portées à l'ébullition; un litre d'eau saturée d'acide carbonique peut tenir en dissolution près de 1 gramme de sulfite; enfin l'eau chargée d'acide sulfureux le dissout facilement; saturée, elle en peut renfermer 15 a 17 °/₀ de son poids.

Le sulfite de manganèse nettement cristallisé s'oxyde lentement à l'air sec, plus vite à l'air ordinaire et rapidement dans l'air très humide ou au sein de l'eau aérée. L'oxydation du sel pulvérisé est beaucoup plus prompte, mais la quantité de sulfate produite, 80 fois plus grande, ne paraît pas devoir être attribuée seulement à l'augmentation des surfaces.

Lorsque cette altération du sulfite n'est pas accompagnée d'une production de suroxyde, il ne se forme que du sulfate, autrement on constate la présence de quantités d'acide sulfurique libre et d'hyposulfate qui correspond à celle du suroxyde produit.

Cette oxydation facile du sulfite à l'air, en présence de l'eau, explique la présence des 2 et 3 centièmes de sulfate que l'on trouve même dans les sels séchés très rapidement.

Le sulfite de manganèse, mis en contact avec un excès de chlore, de brome ou d'iode dissous, se transforme de suite en sulfate.

Le sulfite déposé à froid n'éprouve au sein de l'eau bouillante aucune altération de forme ou de composition.

Le même sel soumis à l'influence de la chaleur commence à perdre son eau de cristallisation vers 70° ; au delà il s'oxyde assez rapidement : grillé d'abord, puis calciné au rouge blanc, il ne laisse plus que de l'oxyde rouge Mn^3O^4.

Les sulfites de manganèse chauffés, à l'abri du contact de l'air, jusqu'au rouge sombre, dégagent beaucoup d'acide sulfureux et laissent un résidu formé de sulfate, de sulfure et de protoxyde de manganèse. Une partie au moins de ce dernier corps est combinée au sulfate.

Cette décomposition est représentée par l'équation suivante, que justifient les quantités d'acide sulfureux dégagé et d'acide sulfurique trouvé dans la partie fixe :

$$8(SO^2,MnO)=3(SO^3,MnO)+MnS+4MnO+4SO^2.$$

Amené lentement au rouge dans un courant rapide d'hydrogène, le sulfite manganeux laisse un mélange contenant 87 parties de protoxyde et 13 de sulfure de manganèse.

Le sulfite de manganèse se combine aisément avec les sulfites alcalins et produit des sels doubles, bien cristallisés.

COMBINAISONS DU SULFITE DE MANGANÈSE AVEC LES SULFITES ALCALINS

Le sulfite de manganèse peut se combiner dans certaines conditions aux sulfites alcalins et fournir des sulfites doubles bien cristallisés. M. Gorgeu a obtenu les combinaisons suivantes :

$$SO^2,MnO,SO^2,KO$$
$$2(SO^2,MnO), SO^2,KO$$
$$SO^2,MnO, SO^2,AzH^4O$$
$$SO^2,MnO,SO^2,NaO,HO$$
$$4(SO^2,MnO),SO^2,NaO.$$

SULFITES DOUBLES DE POTASSE ET DE MANGANÈSE

Pour préparer le premier de ces composés SO^2,MnO,SO^2,KO. il faut saturer d'acide sulfureux une solution contenant 15 à 20 pour 100 de sulfite alcalin, y dissoudre 3 à 4 centièmes de sulfite de manganèse et abandonner le mélange sous une cloche renfermant une substance capable d'absorber de l'acide sulfureux. Peu de temps après, le sel double se dépose sous forme de plaques hexagonales, à arrêtes vives ou arrondies dérivant du troisième système cristallin.

La liqueur baignant ces cristaux, chauffée au bain-marie dépose ordinairement une nouvelle quantité du même sel double sous forme de prismes à six pans groupés en étoiles régulières; d'autres fois les cristaux qui apparaissent appartiennent à la seconde combinaison des deux sulfites :

$$2(SO^2,MnO), SO^2,KO.$$

Ce sont de longues et fines aiguilles à quatre pans qui dérivent probablement du prisme rhomboïdal droit ou du prisme oblique. La ténuité des cristaux a empêché de déterminer plus exactement la forme cristalline.

Propriétés. — Les sulfites doubles potassiques présentent une couleur blanche faiblement rosée et s'oxydent d'autant plus vite à l'air que celui-ci est plus chargé d'humidité.

Le sulfite double, SO^2,MnO,SO^2,KO est remarquable par la résistance qu'il oppose à l'action décomposante de l'eau, malgré la grande solubilité du sulfite de potasse qu'il renferme. On peut, en effet, laver ce sel double à l'eau froide

sans altérer sa composition, et c'est à peine si, après vingt-quatre heures de contact les arêtes des cristaux offrent des traces d'usure. L'eau bouillante n'agit elle-même que lentement.

Soumis à l'action de la chaleur, les sulfites doubles potassiques se comportent comme le feraient des mélanges de sulfite alcalin et de sulfite manganeux; ils laissent au rouge, à l'abri de l'air, des sulfates mêlés de sulfure et de protoxyde de manganèse, et à l'air libre, des sulfates et de l'oxyde rouge cristallin. Dans tous les cas il y a dégagement d'acide sulfureux.

Les sulfites doubles, soumis aux mêmes épreuves, donnent naissance à des produits semblables ou analogues (Gorgeu, *Compt. rend.*, t. XCVI, p. 376).

SULFITE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MANGANÈSE

Ce sulfite double, AzH^3,HO,SO^2+MnO,SO^2, peut être préparé comme le sel de potasse correspondant, mais il vaut mieux chauffer au bain-marie le mélange des sulfites saturés d'acide sulfureux; les cristaux ainsi obtenus sont plus gros et plus nets.

Ce sont des plaques hexagonales régulières, mélangées quelquefois de prismes à six pans croisés, à 60°.

Propriétés. — Le sulfite double ammoniacal présente un bel éclat nacré, une résistance à l'oxydation beaucoup plus grande que les sels de potasse et de soude, et peut supporter une température de 180° sans changer de poids, alors que le sulfite neutre d'ammoniaque se décompose déjà au-dessous de 60°.

Deux lavages à l'eau froide ne lui ont enlevé que 0,02 à 0,03 de sulfite alcalin.

Calciné à l'abri de l'air, il dégage un peu d'ammoniaque d'abord, beaucoup de bisulfite ensuite, et à la fin de l'acide sulfureux; le résidu est du protoxyde de manganèse contenant peu de sulfure. Lorsque la calcination se fait à l'air, il ne reste que l'oxyde rouge pur (Gorgeu, *loco citato*).

SULFITES DOUBLES DE SOUDE ET DE MANGANÈSE

On n'a pu réussir à combiner à froid le sulfite de soude avec le sulfite de manganèse; à chaud, au contraire, cette combinaison s'effectue aisément.

Pour obtenir sûrement le premier sulfite double,

$$NaO,SO^2+MnO,SO^2+HO,$$

il faut verser une solution de chlorure manganeux renfermant 20 pour 100 de sel anhydre dans du sulfite de soude saturé à froid, contenant un peu de bisulfite et porté à 80° environ; lorsque le précipité ne se dissout plus que difficilement, on cesse d'ajouter le chlorure. Le mélange maintenu chaud ne tarde

pas à déposer le sel double sous forme de prismes dérivant du cinquième système. Il faut avoir soin de le sécher encore chaud entre des plaques de porcelaine dégourdie, afin d'éviter l'action décomposante qu'exercerait sur lui son eau mère après refroidissement.

En employant la même solution de sulfite de soude étendue de $0^{vol},5$ d'eau, on obtient à la même température un autre sulfite double bien cristallisé, anhydre, et dont la composition répond exactement à la formule $NaO,SO^2 + 4(MnO,SO^2)$.

Propriétés. — Ce dernier est à peine altéré par l'eau froide : l'eau bouillante ne lui enlève, après trois lavages que $\frac{1}{100}$ de sulfite sodique.

L'action de l'eau sur le sulfite double $NaO,SO^2 + MnO,SO^2 + HO$ est différente : tandis que l'eau bouillante n'altère pas sensiblement la forme des cristaux et ne lui enlève que $\frac{2}{100}$ de sel alcalin, l'eau froide, par un contact de quelques minutes, le dédouble complètement.

On peut suivre cette action sous le microscope et voir les longs prismes disparaître, tandis qu'apparaissent et grossissent rapidement des cristaux très nets de sulfite de manganèse $MnO,SO^2 + 3HO$.

Cette action de l'eau, identique à celle que ce liquide exerce à froid ou à chaud sur le sulfite de manganèse produit à 100° le composé MnO,SO^2,HO, sel dont M. Gorgeu, a déjà signalé l'existence, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Ce sulfite double ne perd son eau de cristallisation qu'au delà de 150°. C'est à cette même température que le sulfite manganeux, $MnO,SO^2 + HO$ commence à se déshydrater. Ce sont ces réactions qui ont conduit M. Gorgeu à regarder ce composé comme une combinaison de sulfite de soude anhydre et de sulfite de manganèse à un équivalent d'eau, de formule : NaO,SO^2,MnO,SO^2,HO.

Les sulfites doubles destinés aux analyses ont tous été recueilles imprégnés de leurs eaux mères et pressés entre des porcelaines dégourdies. Dans ces conditions, lorsque les cristaux sont très longs et atteignent un demi à un centième de millimètre d'épaisseur, la quantité d'eau mère qu'ils retiennent est insignifiante.

Les résultats obtenus ont toujours été trouvés conformes, à quelques millièmes près, aux nombres théoriques exigés par les formules adoptées (Gorgeu, *loco citato*).

HYPOSULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE S^2O^5,MnO

MnO	33,04
S^2O^5	66,96
	100,00

Préparation. — On réduit en poudre fine le bioxyde de manganèse naturel, puis on le traite par l'acide azotique, pour enlever l'hydrate de manganèse qu'il contient. Après qu'il a été lavé on le met en suspension dans de l'eau et l'on fait arriver dans ce liquide un courant d'acide sulfureux. Le bioxyde de

manganèse cède de l'oxygène à une quantité d'acide sulfureux double de celle qui serait nécessaire pour former un sel neutre avec le protoxyde de manganèse produit ; il se forme dans ces conditions de l'hyposulfate neutre. Comme le bioxyde naturel contient toujours une certaine quantité d'hydrate de manganèse, et que celui-ci donne naissance à de l'acide sulfurique, on obtient, si ce dernier n'est pas préalablement éliminé, l'hyposulfate mélangé en partie de sulfate.

Propriétés. — L'hyposulfate de manganèse est un sel très soluble qui cristallise difficilement. Il sert à la préparation des autres hyposulfates. Si l'on évapore la dissolution provenant de la préparation, il reste une masse saline déliquescente. D'après Topsoë, la densité des cristaux d'hyposulfate de manganèse égale 1,757.

HYPOSULFITE DE MANGANÈSE

S^2O^2,MnO

Préparation. — L'hyposulfite de manganèse est obtenu en précipitant par le sulfate de mangauèse une dissolution d'hyposulfite de strontiane.

L'hyposulfite de manganèse se produit aussi en dissolvant le sulfure de manganèse récemment précipité dans l'acide sulfureux en dissolution aqueuse (M. Rammelsberg).

Propriétés. — Ce sel est soluble dans l'eau ; mais il se décompose pendant l'évaporation. Il est insoluble dans l'alcool : ce dernier cependant ne le précipite que sous forme d'une dissolution très concentrée.

SÉLÉNITE DE MANGANÈSE

SeO^2,MnO

Préparation. — Ce composé s'obtient en dissolvant le carbonate de protoxyde de manganèse daus l'acide sélénieux.

Propriétés. — Le sélénite neutre de manganèse est une poudre blanche insoluble. Desséchée, elle fournit une matière farineuse, cristalline, ayant l'aspect du carbonate de chaux. Chauffé en vase clos, ce sel entre facilement en fusion sans se décomposer ; en présence de l'air la destruction est complète et il ne reste que de l'oxyde rouge.

Le sélénite de manganèse fondu, tombe rapidement en déliquescence. La poudre sableuse préparée ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, séchée à l'air, a pour formule :

$$SeO^2,MnO^2,2HO.$$

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique en fournissant à froid une solution incolore qui par une élévation de température preud une teinte rouge pâle.

BISÉLÉNITE DE MANGANÈSE

$2(SeO^2),MnO$

Sel cristallisable, soluble dans l'eau, préparé par Berzélius en faisant réagir un excès d'acide sélénieux sur le sélénite neutre. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il perd la moitié de son acide et régénère le sel neutre.

TELLURATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

TeO^3,MnO

On l'obtient sous forme d'un précipité blanc floconneux très légèrement rosé en faisant réagir l'acide tellurique sur le carbonate de protoxyde de manganèse pur.

TELLURITE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

TeO^2,MnO

Il présente les mêmes caractères que le tellurate et peut être obtenu dans les mêmes conditions.

PERCHLORATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

ClO^7,MnO

Sel déliquescent et soluble dans l'alcool anhydre. Serullas l'a obtenu cristallisé sous forme de longues aiguilles très solubles dans l'eau. Ce sel peut se préparer par l'action du perchlorate de baryte sur le sulfate de manganèse.

CHLORATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

ClO^5,MnO

Le chlorate de manganèse s'obtient facilement par double décomposition en traitant une solution de chlorate de baryte par du sulfate de manganèse.

La solution évaporée fournit de beaux cristaux de chlorate de manganèse. Il faut avoir soin que cette évaporation se fasse à froid et autant que possible à l'abri de la lumière, sans quoi le sel se détruit et il se dépose du sesquioxyde de manganèse hydraté.

BROMATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

BrO^5,MnO

Ce sel, qui s'obtient comme le chlorate, a des propriétés identiques. Sa solution fournit à la lumière de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse.

IODATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

IO^5,MnO

Ce composé se prépare par double décomposition. C'est un précipité pulvérulent, rouge pâle et qui contient 4,26 pour 100 d'eau.

Sous l'influence d'une température un peu élevée, l'iodate de manganèse se décompose en iode qui se volatilise et en oxyde rouge de manganèse qui reste comme résidu.

L'iodate de manganèse est soluble dans l'eau; d'après Rammelsberg, il exige environ 200 parties de ce liquide pour se dissoudre entièrement.

AZOTATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

$MnO,AzO^5,6HO$

L'azotate de protoxyde de manganèse a été obtenu par Scheele en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide azotique concentré. Voilà ce que rapporte ce savant sur ce sujet. « Sur 2 gros de manganèse (bioxyde de manganèse) en poudre fine, on a versé 1 once d'esprit de nitre blanc pur. Par la digestion, ce mélange n'a point perdu son goût acide et il n'y a pas eu d'effervescence possible. L'acide a été deux fois distillé et reversé sur la manganèse, et on en a encore ajouté 9 gros, qui étaient nécessaires à la saturation. La dissolution a produit, par une évaporation douce, environ dix grains de petits cristaux brillants, qui avaient une saveur amère comme la dissolution. Cette liqueur, ayant acquis plus de consistance par la chaleur, n'a produit aucun précipité avec l'acide vitriolique, mais seulement un peu de sélénite; réduite en consistance de miel, elle s'est cristallisée tout à la fois en petites aiguilles convergentes, mais peu solides et déliquescentes au bout de quelques jours. »

Préparation. — Le procédé le plus simple consiste à dissoudre à froid du carbonate de protoxyde de manganèse dans de l'acide azotique pur étendu d'eau. On ajoute un excès de carbonate de manganèse et après filtration, le liquide est évaporé à une douce chaleur.

Propriétés. — On obtient difficilement l'azotate de manganèse cristallisé.

C'est un sel des plus déliquescents, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cristallisé, il se présente sous forme de longues aiguilles blanches striées. Ordway a déterminé la densité de ces cristaux et l'a trouvée égale à 1,82.

A 28°,5 l'azotate de manganèse fond au sein de son eau de cristallisation, à 129°,5 cette solution entre en ébullition et il se dépose bientôt de l'oxyde noir de manganèse.

M. Ditte (*Ann. de Chimie et de Phys.* (5), t. XXIII, p. 383) a obtenu différents hydrates de l'azotate de manganèse. Voici les résultats de ses recherches : L'azotate à six équivalents d'eau fond dans son eau de cristallisation; mais dès que l'ébullition de la matière commence, on voit apparaître des fumées acides, en même temps qu'un dépôt noir de peroxyde de manganèse se produit. Si l'on continue l'évaporation en ajoutant peu à peu de l'acide azotique, de manière à en avoir constamment un excès, on empêche la décomposition de la majeure partie du sel, et l'on finit par obtenir une masse sirupeuse, ne renfermant que très peu de peroxide et qui reste encore liquide, après son refroidissement. Cette matière, versée froide dans de l'acide fumant, donne d'une façon presque immédiate un abondant précipité de petits cristaux roses et transparents. Séparés de la porcelaine bien sèche, ces cristaux ont pour l'eau une avidité excessive et tombent en déliquescence en quelques instants; malgré toutes sortes de précautions, il a été impossible de les obtenir dans un état de pureté suffisant pour décider s'ils renferment un seul ou deux équivalents d'eau. Si, quand on évapore la dissolution d'azotate de manganèse, on ne prend pas la précaution d'ajouter continuellement de l'acide azotique, il se dégage beaucoup de vapeurs rutilantes et il se forme du bioxyde de manganèse en quantité ; on obtient alors une masse noire, solide quand elle est refroidie, contenant encore de l'eau en notable proportion, et bien plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide azotique monohydraté. La liqueur chaude laisse déposer le bioxyde de manganèse qu'elle n'attaque pas et le liquide, décanté, abandonne par refroidissement des cristaux répondant à la formule :

$$2(AzO^5O,MnO),5HO.$$

COMBINAISONS DE L'AZOTATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE AVEC LE CYANURE DE MERCURE

Xylander signale deux de ces combinaisons; il assigne à la première la composition suivante :

$$AzO^5,MnO,2HgCy,7HO.$$

La seconde renferme :

$$AzO^5,MnO,HgCy,2HO.$$

Elles sont toutes deux également solubles dans l'alcool, et l'eau les décompose (*Journ. Prakt. Chem.*, t. LXXIX, p. 379).

SOUS-AZOTATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

$AzO^5, 2MnO, 3HO$

Préparation. — Pour préparer le sous-azotate de manganèse, on verse de la soude concentrée dans une solution bouillante d'azotate de manganèse contenant 60 % de son poids de sel. La solution claire se refroidit ensuite lentement à l'abri du contact de l'air. Après vingt-quatre heures on trouve une abondante cristallisation de fines aiguilles que l'on recueille sur un filtre, pour enlever la plus grande partie des eaux mères, et que l'on étale ensuite sur des plaques de porcelaine dégourdie, à l'abri de la lumière (Gorgeu).

Propriétés. — L'azotate basique ainsi préparé présente un aspect feutré, brillant, dû à l'enchevêtrement de longues et minces aiguilles appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Ces cristaux peuvent subir le contact de l'air sec, dans l'obscurité, sans éprouver d'altération, mais à l'air ordinaire et au jour, ils brunissent et se détruisent lentement.

L'eau décompose le sous-azotate de manganèse; il se forme un protoxyde plus ou moins altéré, mais ne retenant pas d'acide nitrique, et de l'azotate neutre.

Soumis à l'action de la chaleur, les cristaux commencent déjà, au-dessous de 100° à dégager de l'eau et de l'acide hypoazotique; de 160 à 170°, ils laissent comme résidu un suroxyde de manganèse anhydre et brillant. Les analyses faites par M. Gorgeu, qui a découvert cet azotate basique, l'ont conduit à adopter pour ce composé, la formule $2MnO, AzO^5, 5HO$.

On a constaté que le sous-azotate ne possède pas, comme le sous-sulfate de tendance à former des sels doubles avec les azotates alcalins (Gorgeu, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XCIV, p. 1425).

AZOTITE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

AzO^3, MnO

Ce sel a été étudié par Mitscherlich, qui l'a obtenu cristallisé sous forme de prismes striés, en évaporant dans le vide sa solution préparée par double décomposition. L'azotite de protoxyde de manganèse est un sel déliquescent, soluble dans l'alcool.

PHOSPHATES DE MANGANÈSE

Ces composés ont été étudiés par Heintz (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIV, p. 449), par M. Debray (*Ann. de chimie et de physique* (3), t. LXI, p. 433) et par Erlenmeyer et C. Heinrich (*Liebig's Ann. chem.*, t. CXC, p. 189).

L'acide phosphorique peut se combiner avec 1, 2 ou 3 équivalents de base et former ainsi trois combinaisons différentes.

1° Le phosphate de manganèse, qui a pour formule,

$$PhO^5,3MnO + 7HO,$$

s'obtient en précipitant par le phosphate neutre de soude une dissolution neutre de sulfate ou de chlorure de manganèse. Le précipité ainsi produit présente l'aspect d'une poudre blanche non cristalline, qui est très peu soluble dans l'eau mais se dissout facilement dans les acides étendus; il perd à 100° 4 équivalents d'eau de cristallisation : les 3 derniers équivalents ne se séparent qu'à une température rouge (Heintz). Nous verrons plus loin que M. Debray a obtenu un hydrate de ce phosphate cristallisé à 3 équivalents d'eau.

2° Le phosphate de manganèse, qui a pour formule,

$$PhO^5,2MnO,HO + 6HO.$$

se sépare à la longue sous forme de cristaux durs, grenus, lorsqu'on précipite par le phosphate de soude une dissolution de sulfate de manganèse qui a été rendue acide par une addition d'acide acétique, d'acide chlorhydrique ou d'acide phosphorique (Heintz). Le sel peut encore être obtenu à l'état cristallin en précipitant un sel de manganèse par le phosphate de soude, en ajoutant de l'acide libre à la moitié de la liqueur, jusqu'à ce que le précipité se dissolve et en mélangeant cette liqueur avec l'autre moitié : le sel se dépose à l'état cristallin par un contact prolongé (Bœdecker).

Le même sel peut encore être obtenu à l'état cristallin lorsqu'on traite le phosphate, $PhO^5,3MnO + 7HO$, par une quantité d'acide phosphorique anhydre insuffisante pour obtenir la dissolution du précipité.

Ce phosphate de manganèse est blanc, peu soluble dans l'eau ou dans l'acide acétique, insoluble dans l'alcool. Il se dissout légèrement dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque : cette dissolution ainsi obtenue se trouble par l'action de la chaleur. Le sel est soluble dans les acides forts; il se décompose par l'ébullition avec l'eau, en phosphate, $PhO^5,MnO,2HO + 2HO$, qui se dissout, et en phosphate, $PhO^5,3MnO + 7HO$, qui reste comme résidu.

Le phosphate de manganèse, $PhO^5,2MnO,HO + 6HO$, perd 5 équivalents d'eau à 120°; le 6e équivalent se perd à 200°.

D'après Erlenmeyer et Heinrich, ce dernier se présente en cristaux orthorhombiques décomposables par un excès d'eau froide et fournissant dans ce cas de petites aiguilles de phosphate tribasique.

3° Le phosphate de manganèse, qui a pour formule

$$PhO^5,MnO,2HO + 2HO,$$

s'obtient en dissolvant dans l'acide phosphorique hydraté l'un des deux phos-

phates précédents et en évaporant la dissolution ; il se sépare alors sous la forme de petits cristaux prismatiques qui sont solubles dans une petite quantité d'eau : ces cristaux perdent leur eau d'hydratation à 120° : l'alcool leur enlève de l'acide libre et laisse pour résidu le phosphate $PhO^5,2MnO,HO$ (Heintz).

Erlenmeyer et Heinrich ont obtenu le même phosphate cristallisé :

$$PhO^5,MnO,2HO + 2HO,$$

en attaquant le sulfure de manganèse par l'acide phosphorique.

M. Debray, dans ses recherches sur les phosphates de manganèse, est arrivé aux conclusions suivantes :

« La dissolution d'acide phosphorique qui a séjourné sur le carbonate de manganèse donne, quand on la chauffe vers 70°, un produit parfaitement cristallisé qui a pour formule,

$$PhO^5,2MnO,HO + 6HO.$$

« Ce corps ne s'obtient malheureusement qu'en petite quantité par ce moyen : aussi pour le préparer en quantité notable, afin de pouvoir étudier l'action que l'eau et les dissolutions salines exercent sur lui, j'ai employé le procédé suivant. On ajoute à la liqueur acide assez d'alcool pour que le liquide se trouble, et on laisse reposer le liquide : au bout de quelque temps les parois du flacon se tapissent de cristaux qui ont souvent plusieurs millimètres de côté ; on les détache au moyen d'une baguette de verre, et on les sépare du liquide en excès par des lavages à l'eau froide, qui ne les altère pas.

« Ces mêmes cristaux, chauffés dans l'eau à 100°, se transforment en phosphate plus basique :

$$PhO^5,3MnO,3HO.$$

« L'eau devient fortement acide et contient en dissolution de l'acide phosphorique et du manganèse. On peut expliquer ce dédoublement par la formule suivante, en ne tenant pas compte de l'eau d'hydratation :

$$2(PhO^5,2MnO,HO) = PhO^5,3MnO + PhO^5,MnO,2HO.$$

« Ce phosphate tribasique se forme même au-dessous de l'ébullition ; il persiste au moins jusqu'à 140 ou 150°, mais à une température de 250°, il se transforme en phosphate à un seul équivalent d'eau :

$$PhO^5,3MnO,HO.$$

« On peut encore obtenir le phosphate à 3 équivalents d'eau sous forme de petits grains cristallins très brillants, en faisant bouillir une dissolution d'acide phosphorique en excès avec du carbonate de manganèse pur.

« J'ai essayé l'action des dissolutions de chlorure de manganèse à une température élevée, sur les phosphates de manganèse : le résultat a été le même que pour les phosphates de manganèse, c'est-à-dire que l'on n'a obtenu que des phosphates de la forme $PhO^5,3MO$. Cette impossibilité de produire un chlorophosphate se retrouve pour tous les phosphates qui passent facilement sous l'influence de l'eau, de la forme $PhO^5,2RO,HO$ à la forme $PhO^5,3RO$; ceux que l'eau n'altère à aucune température peuvent, au contraire, se transformer en chlorophosphate.

« Nous en avons vu un exemple pour le phosphate de chaux $PhO^5,2CaO,HO$; nous en retrouverons un autre à propos du phosphate de plomb $PhO^5,2PhO,HO$. » (Debray, *Annales de chimie et de physique* (3), t. LXI p. 433).

PHOSPHATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MANGANÈSE

$PhO^5, AzH^4O, 2MnO + 2HO$

Ce phosphate s'obtient comme le phosphate ammoniaco-magnésien, en précipitant une solution ammoniacale de protoxyde de manganèse par le phosphate de soude. Ce composé est blanc et forme des écailles nacrées, insolubles. Il faut avoir soin, dans la précipitation, d'éviter le contact de l'air, sans quoi il serait mélangé d'hydrate de sesquioxyde; mais une fois formé, il est inaltérable à l'air. Par la calcination on le transforme en pyrophosphate de manganèse, $PhO^5,2MnO$ (H. Debray).

PHOSPHATE DE SOUDE, D'AMMONIAQUE ET DE MANGANÈSE

Otto a obtenu cette combinaison en mélangeant une solution de sulfate de protoxyde maintenue ammoniacale à une solution de pyrophosphate de soude. Ce sel n'est pas altérable à l'air, il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides étendus. L'acide azotique bouillant en précipite du bioxyde de manganèse, et la solution évaporée fournit des prismes rouges qui sont probablement des phosphates de sesquioxyde. Le résidu du produit calciné renferme de l'acide phosphorique.

HYPOPHOSPHITE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

On obtient l'hypophosphite de manganèse en faisant bouillir de l'oxalate de manganèse avec de l'hypophosphite de chaux. Il se dépose de l'oxalate de chaux, et après filtration l'on évapore la solution. Ce sel se boursoufle par la calcination et dégage de l'hydrogène phosphoré (H. Rose).

ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

On prépare l'arséniate neutre,

$$ASO^5,MnO,HO,$$

par double décomposition; le sel se dépose sous forme d'un précipité blanc insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. Il se forme donc un sel correspondant à la formule $2AsO^5,MnO,HO$. Le sel acide peut cristalliser dans l'acide acétique; il se dépose de la solution en lamelles quadrangulaires très déliquescentes (Schieffe). Scheele a obtenu l'arséniate neutre sous forme de petits cristaux grenus, inaltérables au rouge, en ajoutant à la solution acide du carbonate de manganèse, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue neutre.

M. Debray a préparé un arséniate de manganèse en beaux cristaux, en précipitant le chlorure de manganèse en excès par l'arséniate d'ammoniaque; il se forme un précipité gélatineux qui se transforme en cristaux en deux à trois jours, lorsqu'on le maintient à 100°. Ces cristaux correspondent à la formule,

$$AsO^5,2(MnO),HO+2HO.$$

ARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET D'AMMONIAQUE

On mélange des solutions chaudes de protochlorure de manganèse et d'arséniate d'ammoniaque en ayant soin de maintenir dans la solution un léger excès d'ammoniaque. Il se dépose un précipité rougeâtre, d'abord mucilagineux, mais qui devient après quelque temps grenu et cristallin (Otto).

ARSÉNITE DE PROTOXYOE DE MANGANÈSE

Ce composé se prépare par double décomposition en traitant la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse par l'arséniate d'ammoniaque. C'est un précipité presque incolore qui brunit rapidement à l'air quand il est humide. A 100° il perd de l'eau et se transforme probablement en pyroarsénite, puis il se décompose, perd de l'acide arsénieux et de l'arsenic et laisse un résidu d'arséniate et d'arséniure.

PYROSULFARSÉNITE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

$$MnAsS^3$$

On l'obtient sous forme d'un précipité jaune orangé qui se décompose par

la chaleur en laissant un sous-sel anhydre, décomposable par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

PYROSULFARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

$MnAsS^7$

On prépare ce composé en faisant digérer du sulfure de manganèse récemment précipité avec du pentasulfure d'arsenic. Une partie du sulfarséniate se dissout, mais l'excès reste insoluble et se dépose sous forme d'une poudre jaune, soluble dans une grande quantité d'eau. Cette solution s'altère par l'évaporation à l'air. L'acide chlorhydrique en sépare du pentasulfure d'arsenic. L'ammoniaque lui enlève de même du sulfure d'arsenic et laisse une poudre rouge brique formée de sulfarséniate normal brûlant à l'air avec ignition.

CARBONATE DE MANGANÈSE CO^2,MnO

MnO	66,35
CO^2	33,65
	100,00

Le carbonate de manganèse existe dans la nature. On le rencontre associé aux carbonates de chaux et de fer, avec lesquels il est isomorphe. Le carbonate naturel est anhydre, d'une teinte rosée; sa densité égale 3,5.

Préparation. — On le produit artificiellement par double décomposition, en précipitant un sel soluble de protoxyde de manganèse par un carbonate alcalin; le plus souvent on emploie le chlorure de manganèse.

Lorsque l'on veut obtenir du carbonate de manganèse bien blanc, il faut saturer d'abord la solution aqueuse de chlorure de manganèse par un courant d'acide carbonique, puis la décomposer au moyen d'une solution de bicarbonate de soude. Le précipité est ensuite lavé avec de l'eau saturée d'acide carbonique et desséché dans une atmosphère de ce gaz.

D'après Henri Rose en faisant réagir équivalents égaux de sulfate de protoxyde de manganèse et de carbonate de soude, le sel qui se produit le plus fréquemment a pour composition

$$5(CO^2,MnO) + MnO,HO.$$

Propriétés. — Le carbonate de manganèse obtenu par ce procédé est hydraté, il renferme une quantité d'eau qui varie entre 7 et 13 %. C'est une poudre ténue, blanche, inaltérable à l'air à la température ordinaire. Une chaleur rouge le décompose en acide carbonique et en protoxyde de manganèse; chauffé au contact de l'air, il passe rapidement, à l'état d'oxyde rouge de manganèse.

Sa densité est un peu moins élevée que celle du carbonate naturel. Schrœder l'a déterminée et l'a trouvée égale à 3,15. Le carbonate de manganèse précipité est peu soluble dans l'eau pure, un peu plus dans l'eau chargée d'acide carbonique. D'après John une partie de carbonate exigerait pour se dissoudre 7680 parties d'eau pure, et seulement 3840 d'eau chargée d'acide carbonique.

La précipitation du carbonate de manganèse est en partie empêchée par la présence des sels ammoniacaux. A l'ébullition la potasse caustique le transforme en protoxyde de manganèse. Le chlore et les hypochlorites exercent une action oxydante. En présence de l'eau le chlore le transforme en bioxyde. Si l'on chauffe du carbonate de manganèse sec dans un courant de chlore également sec, on obtient de l'acide carbonique et en même temps d'abord un mélange de protochlorure de manganèse et d'oxyde rouge, puis finalement, si l'on élève la température, du protochlorure de manganèse (Forchhammer, Reissig).

SULFOCARBONATE DE MANGANÈSE

CS^3Mn

En mélangeant une solution de protochlorure de manganèse avec du sulfocarbonate de calcium, on obtient une liqueur translucide d'un brun foncé; qui laisse ensuite déposer du sulfocarbonate de manganèse sous forme d'une poudre orange pâle peu soluble dans l'eau. La liqueur surnageante est jaune ; le précipité se dissout en jaune par le lavage. Il ne noircit pas sur le filtre, et donne, après la dessiccation, une masse un peu plus foncée, qui, calciné, en vase clos, dégage du gaz acide carbonique et du soufre, et laisse du sulfure vert de manganèse. Ce sulfocarbonate est soluble dans l'acide chlorhydrique sans aucun résidu (Berzélius).

BORATE DE MANGANÈSE BoO^3,MnO

MnO	50,35
BoO^3	49,65
	100,00

On produit ce sel par double décomposition en mélangeant un sel de protoxyde de manganèse soluble avec une dissolution de borate de soude. Le borate de manganèse se précipite bientôt sous forme d'une poudre blanche insoluble. Si le sel de manganèse contient une certaine quantité de magnésie, il ne se forme pas de précipité, et si l'on mêle le borate de manganèse récemment précipité avec une dissolution de sulfate de magnésie, il se redissout (Berzélius).

SILICATES DE MANGANÈSE

On rencontre plusieurs silicates de manganèse dans la nature ; généralement

ils sont hydratés et mélangés à des silicates isomorphes; cependant quelques variétés répondent aux deux formules suivantes :

$$SiO^3,3(MnO),3HO$$

et

$$2(SiO^3),3(MnO).$$

Le premier est soluble dans les acides et le second se présente en masses compactes ou, plus rarement, en cristaux dont le clivage est le même que celui du pyroxène. Ce dernier silicate n'est décomposé que difficilement par les acides.

SILICATE CHLORURÉ DE MANGANÈSE

$$SiO^2,2MnO + MnCl$$

En faisant agir pendant trois quarts d'heure, à la température du rouge cerise, un courant d'hydrogène chargé de vapeur d'eau, sur un mélange de 20 grammes de chlorure de manganèse pur et de 1 gramme de silice précipitée, on obtient, comme résultat de l'opération un culot rose renfermant au sein du chlorure en excès, de la rhodonite (SiO^2,MnO), de la téphroïte (SiO^2,MnO) et surtout un silicate chloré de formule :

$$SiO^2,2MnO,MnCl.$$

Ce corps est rapidement dédoublé par l'eau, mais résiste bien pendant vingt-quatre à quarante-huit heures à l'action de l'alcool concentré. C'est à l'aide de ce dissolvant que l'on enlève l'excès de chlorure après avoir concassé le culot.

Le résidu insoluble que l'on sèche sur de la porcelaine dégourdie, puis dans le vide, est un mélange de silicates simples biréfringents et de grandes lamelles à arêtes vives qui n'agissent pas sur la lumière polarisée et appartiennent au nouveau sel double.

Il est facile de s'assurer que les cristaux préexistaient dans la masse fondue ; celle-ci présente, après son refroidissement, une texture feuilletée. On distingue, parmi les lames roses qui la composent, celles du chlorure et celles du chlorosilicate. Les premières deviennent humides à l'air sans perdre leur transparence tandis que celles du chlorosilicate deviennent blanches dans le même milieu. Les premières, vues au microscope polarisant, présentent une croix et des anneaux ; les autres n'offrent rien de semblable.

Le sable substitué à la silice agit comme elle, mais plus lentement; dans tous les cas, la présence du silicate acide rose auprès du chloro-silicate est nécessaire, afin d'éviter la formation d'oxychlorure ou de protoxyde vert cristallisés, qui rendraient impossible l'analyse du sel double.

Pour déterminer la composition du silicate chloruré, on traite rapidement la partie insoluble dans l'alcool par 50 à 100 fois son poids d'eau froide aigui-

sée de 1/100 à 2/100 d'acide azotique pur et de quelques gouttes d'acide sulfureux; cette liqueur acide n'attaque pas sensiblement les silicates simples, et l'on trouve dans la solution nitrique filtrée tous les éléments du sel double, éléments faciles à doser par les méthodes ordinaires.

Les résultats de l'analyse prouvent que le rapport de l'oxygène de la silice à celui du protoxyde de manganèse, qui lui est combiné est : : 1 : 1,03, et celui du silicate neutre au chlorure : : 1 : 1,07 en moyenne; l'excès de chlorure provient de petits cristaux biréfringents de ce sel retenus entre les lamelles du chlorosilicate.

La formule $SiO^2,2MnO+MnCl$ répond à la composition et aux propriétés chimiques de ce composé.

La synthèse de ce corps s'effectue rapidemment en fondant le silicate neutre de manganèse avec un excès de chlorure dans un courant d'hydrogène sec.

Propriétés. — La forme des cristaux du chlorosilicate manganeux n'a pu être déterminée exactement. Ils appartiennent certainement au premier système cristallin, puisqu'ils sont monoréfringents, mais leur apparence est si bizarre et ils sont tellement allongés qu'on ne sait à quelle forme de ce système on doit les rattacher.

Ils sont anhydres : l'air sec est sans action sur eux; mais exposés à l'air humide, ils en absorbent assez rapidement l'humidité et brunissent.

Sous l'influence d'un grillage lent le silicate chloruré perd peu à peu son chlore, sous forme d'acide chlorhydrique, à partir du rouge sombre, et laisse un résidu dans lequel on trouve à l'état de suroxyde la plus grande partie du manganèse.

L'eau privée d'air, tout en retenant opiniâtrément quelques centièmes de chlorure, sépare un silicate neutre hydraté, d'autant plus oxydable que le lavage a été plus prolongé; si l'air intervient, la silice est mise en liberté et le manganèse suroxydé.

Les solutions aqueuses saturées d'acide carbonique ou sulfhydrique, après une semaine de contact et d'agitation décomposent à peu près complètement le chlorosilicate; elles dissolvent du carbonate ou du sulfure, de la silice, et laissent un résidu renfermant, à l'état insoluble dans les acides et soluble dans le carbonate dissous, la plus grande partie de la silice mélangée de carbonate ou de sulfure manganeux.

Une solution contenant la même proportion de bicarbonate de soude que l'eau de Vichy agit comme la solution carbonique.

Dans les produits décomposés de ces divers traitements on trouve 1/100 de chlore environ; ce résultat est dû sans doute à la préservation d'une certaine quantité de silicate chloruré par le silice qui se produit autour des cristaux.

En résumé, l'action des agents naturels acides ou oxydants s'opérant au sein de l'eau, et celle-ci isolant peu à peu le silicate neutre sous une forme très divisée, doit être et est en effet de même espèce, mais plus énergique que celle exercée par ces agents sur le silicate neutre cristallisé.

Dans toutes ces réactions, les silicates simples n'amènent aucune perturbation, la rhodonite par ce qu'elle n'est pas attaquée, la téphroïte parce qu'elle

l'est peu et qu'elle donne d'ailleurs naissance aux mêmes produits de décomposition que le chlorosilicate.

Lorsqu'on fait agir le bromure de manganèse sur la silice dans les mêmes conditions que le chlorure, on obtient successivement les deux silicates, et enfin des cristaux monoréfringents présentant sous le microscope le même aspect que la combinaison chlorée, soluble comme elle dans les acides très étendus et renfermant du brome, du manganèse et de la silice.

L'iodure de manganèse produit encore assez facilement les silicates simples, mais difficilement les cristaux d'iodosilicates; on les a obtenus en petite quantité en fondant la téphroïte artificielle dans un mélange d'iodure de manganèse et de potassium, qui supporte mieux l'action de la chaleur que le sel pur de manganèse et de potassium.

Ces deux nouveaux sels doubles, le dernier surtout, sont plus aisément dédoublés par l'alcool que le chlorosilicate (Al. Gorgeu. *Compt. rend.* t. XCVIII, p. 407).

SILICO-MANGANATE ALCALINO-TERREUX

Gaston Bong a obtenu, en calcinant de la silice et un composé quelconque du manganèse avec de la baryte ou un mélange de soude et de chaux, dans une atmosphère oxydante un corps qu'il a appelé « bleu au manganèse » et qui paraît être un silico-manganate alcalino-terreux.

Pour le préparer, il convient d'employer l'un des mélanges suivants :

Silice.		3
Carb. de soude sec..		6
— chaux.		5
(Exempt de fer.)		
Silice ou kaolin.		3 ou 2
Nitrate de baryte		8
Oxyde de manganèse.	jusqu'à	3
(Exempt de fer.)		

La proportion de manganèse n'influe que sur l'intensité du bleu produit, et non sur sa nuance. Au contraire, en forçant les doses d'alcali ou de silice, on fait tourner la nuance au vert ou au violet.

L'emploi de la potasse n'a jamais donné de bons résultats.

La meilleure composition, au point de vue pratique, est la dernière contenant du kaolin, car elle donne une masse peu fusible, poreuse, et d'une oxydation facile.

Les matières mélangées doivent être calcinées au rouge, à l'abri des gaz réducteurs qui détruisent le composé bleu ; il résiste à une température de 1100° environ ; en fondant il donne un vert rouge violacé.

Ce composé est d'un bleu très éclatant; à froid il se rapproche par ses proprié-

tés chimiques du bleu d'outremer et du vert de baryte : il est rapidement détruit par les acides, et à la longue par l'eau. Dans ces circonstances il abandonne de très petites quantités d'acide permanganique et de la silice gélatineuse. Le bleu au kaolin est le plus stable, et d'autant plus qu'il contient moins de manganèse.

On peut également obtenir une matière bleue à une température plus basse, en remplaçant la silice par de l'acide borique. L'alumine, même à de hautes températures, ne donne qu'une coloration bleue très faible.

Ce bleu au manganèse paraît être un silico-manganate avec excès de base.

On peut citer à ce sujet les deux modes suivants de production de ce bleu.

Projeter du sable dans un mélange fortement chauffé de

Carbonate de chaux	70
Carbonate de soude sec	50
Chlorure de manganèse	12

De vert il devient bleu.

Projeter de la chaux dans le mélange fondu suivant :

Sable	30
Carbonate de soude sec	50
Peroxyde de manganèse	8

De violet, il devient également bleu.

Les faits précédents permettent d'expliquer dans certain cas les colorations bleues observées sur diverses matières telles que laitiers de hauts fourneaux, sel bleu de la fabrication des prussiates, silicates de soude bruts, etc.

Ils conduisent enfin à un procédé très délicat pour reconnaître la présence du manganèse, notamment dans les matières terreuses. Si en effet dans l'un des mélanges indiqués, constitués par des matières bien exemptes de manganèse, telles que le silex broyé, la chaux du marbre blanc, etc., l'on ajoute ou l'on substitue à l'un des éléments une matière contenant seulement des traces de manganèse, il apparaît par la cuisson une coloration bleue. On peut reconnaître ainsi la présence du manganèse dans un grand nombre de sables, calcaires, sulfates, kaolins, feldspaths, etc. (Gaston Bong., *Bull. soc. ch.*, t. XXIX, p. 199.

CHROMATES DE MANGANÈSE

CrO^3,MnO

Le chromate de protoxyde de manganèse,

$$CrO^3,MnO,$$

peut s'obtenir en traitant le carbonate ou l'hydrate de protoxyde de manganèse par l'acide chromique.

Ce composé est très soluble dans l'eau, mais une évaporation prolongée le détruit en donnant un précipité de sesquioxyde de manganèse.

Warrington a obtenu un chromate basique de formule

$$CrO^3,2MnO,2HO$$

en mélangeant des solutions de chromate de potasse neutre et de sulfate de manganèse.

Le mélange reste limpide, mais peu à peu il se dépose à la surface, ainsi que sur les parois du vase une croûte cristalline brune dont la cristallisation est assez régulière, si l'on a eu soin d'employer des solutions étendues. Cette substance examinée au microscope présente des aiguilles groupées en étoiles qui sont d'un rouge brun, vues par transparence.

ANTIMONIATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

On prépare l'antimoniate de manganèse par double décomposition. Ce sel est peu soluble, très blanc, inaltérable à l'air. Chauffé jusqu'au rouge, il passe au gris, et devient blanc au-dessus de cette température. Après avoir été calciné, il résiste à l'action des acides les plus énergiques.

VANADATES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

On prépare le sel neutre en dissolvant le chlorure de manganèse dans l'eau; on y ajoute du vanadate de potasse, en conservant toujours un excès de chlorure dans la liqueur et on précipite le mélange par de l'alcool. Il se dépose ordinairement une poudre jaune d'ocre qu'on lave à l'alcool et qui cristallise par évaporation spontanée après avoir été redissoute dans l'eau.

Les cristaux sont tellement foncés qu'ils paraissent presque noirs. Leur dissolution est jaune. Ils sont peu solubles dans l'eau froide.

Le bivanadate précipité par l'alcool ressemble au sel précédent ; comme lui il est peu soluble dans l'eau et forme de petits grains rouges cristallisés quand on évapore la liqueur ou qu'on l'abandonne à elle-même.

TUNGSTATES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

Sel neutre. — Préparé par voie humide il forme un précipité blanc. Préparé par voie sèche, comme le sel de magnésium, il se présente en cristaux orthorhombiques volumineux et brillants, d'un rouge grenat clair, d'une densité égale à 6,7. Il se forme en même temps des aiguilles jaunes, de même composition (Genther et Forsberg).

Sel acide. — C'est un précipité gommeux jaunâtre, renfermant

$$7(TuO^3),3(MnO),11HO;$$

d'après Lotz, il perd 3HO à 100°.

MÉTATUNGSTATE DE MANGANÈSE

$$4TuO^3,MnO,10HO$$

Beaux octaèdres quadratiques, d'un jaune pâle, à sommets tronqués, inaltérables à l'air (Scheibler).

MOLYBDATES DE MANGANÈSE

Lorsqu'on traite le carbonate de protoxyde de manganèse par une dissolution de molybdate de soude ou de potasse à trois équivalents d'acide, on obtient une poudre blanche, d'une assez grande densité, dont la composition est représentée par la formule

$$MbO^3,MnO,HO.$$

Lorsqu'on fait bouillir les dissolutions des molybdates de potasse ou de soude à 3 équivalents d'acide, ou des sels acides d'ammoniaque avec un hydrate de sesquioxyde de manganèse, on obtient, d'après M. Struve, une série de sels doubles que nous décrirons aux sels de sesquioxyde.

SULFOMOLYBDATE DE MANGANÈSE

$$MnSMbS^3$$

Le sulfomolybdate de manganèse s'obtient en faisant digérer du sulfure de manganèse avec du trisulfure de molybdène et de l'eau. La dissolution est jaune et se dessèche en un vernis transparent non cristallin. L'ammoniaque en sépare un sel basique en poudre rouge foncé. Si l'ammoniaque est ajoutée en excès, le précipité se décompose jusqu'à un certain point, s'oxyde en se desséchant et devient noir. Ainsi les sels de manganèse ne sont précipités par les sulfomolybdates neutres que si l'on ajoute un alcali à la liqueur : il y a formation du sel basique rouge, dont la couleur est brune quand il contient la plus légère trace de fer.

STANNATES DE MANGANÈSE

$$SnO^2,MnO$$

On l'obtient par double décomposition. Il forme des flocons blancs qui s'oxydent à l'air et se transforment en sels de sesquioxyde de couleur brun foncé.

OXALATES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

Préparation. — On prépare l'oxalate de manganèse soit en traitant le carbonate de manganèse par l'acide oxalique, soit par double décomposition en traitant un sel de protoxyde de manganèse par l'acide oxalique ou un oxalate soluble.

Propriétés. — L'oxalate de manganèse est rose, il est pulvérulent et cristallin. Ce sel est très peu soluble dans l'eau.

M. Gorgeu a signalé en 1859 (*Compt. rend.*, t. XLVII, p. 929) l'existence de deux oxalates de manganèse cristallisés et de couleurs différentes; l'un est rose, l'autre incolore.

Chacun d'eux prend naissance dans des conditions différentes et bien distinctes.

Le sel rose se prépare sous forme de belles aiguilles prismatiques roses en versant une solution froide d'acide oxalique dans un excès d'une solution froide de sulfate de manganèse pur. Le sel blanc est plus difficile à obtenir sous forme de cristaux; il faut verser peu à peu, dans une solution très chaude de sel de manganèse pur, une solution également chaude d'acide oxalique jusqu'à ce qu'un précipité commence à apparaître, et abandonner alors le mélange à un refroidissement très lent. On obtient ainsi l'oxalate blanc sous forme d'octaèdres surbaissés.

Les deux oxalates, examinés sous le rapport de leurs compositions et de leurs propriétés, conduisent aux résultats suivants :

1° Les deux oxalates de manganèse diffèrent essentiellement par leur composition chimique; celle de l'oxalate rose est représentée par la formule $C^4Mn^2O^8 + 3H^2O^2$, tandis que le sel incolore correspond à la formule $C^4Mn^2O^8 + 2H^2O^2$.

2° Les deux oxalates, quoique appartenant au même système cristallin, présentent, d'après M. Des Cloizeaux, des formes qui paraissent incompatibles.

Enfin l'étude de l'affinité de ces deux corps pour leur eau de cristallisation prouve que cette propriété chimique n'est pas du tout la même dans l'un et l'autre sel. En effet, tandis qu'exposé à l'air le sel blanc n'éprouve aucune altération, le sel rose perd avec le temps un équivalent d'eau et se transforme en sel blanc $C^4Mn^2O^8 + 2H^2O^2$. Dans le vide, le sel blanc ne change pas de poids, le sel rose laisse dégager la plus grande partie de son eau sans perdre, cette fois, sa transparence et sa couleur; enfin, tandis que dans l'étuve à une température voisine de 95° le sel blanc n'éprouve pas d'altération, le sel rose laisse dégager les $\frac{9}{10}$ de son eau et conserve après cette décomposition une teinte faiblement rosée.

M. Cross (*Chemical gazette*, 1857) avait démontré aussi que la composition des deux oxalates blanc et rose ne différait que par un équivalent d'eau.

OXALATE DE MANGANÈSE ET DE POTASSE

C^4MnKO^8

Pour préparer ce sel on dissout l'oxalate de manganèse dans une solution saturée d'oxalate de potasse ; il se forme un oxalate double d'oxalate de potasse et de manganèse de couleur rose qui cristallise très nettement.

OXALATE DE MANGANÈSE ET D'AMMONIAQUE

On prépare ce composé comme l'oxalate de manganèse et de potasse, en dissolvant l'oxalate de manganèse dans l'oxalate neutre d'ammoniaque (Winkelblect).

ACÉTATE DE MANGANÈSE

$C^4H^3MnO^4 + H^2O^2$

Ce sel cristallise en tables rhomboïdales d'une belle couleur rose ou en prismes de même couleur, réunis par groupes. Ces cristaux sont solubles dans trois parties d'eau. On les prépare en faisant dissoudre du carbonate de manganèse dans l'acide acétique bouillant et en évaporant cette solution avec précaution. Les cristaux de ce sel évaporé dans le vide perdent une partie de leur eau de cristallisation et deviennent opaques.

On sait que l'acide sulfhydrique précipite la solution d'acétate de manganèse, bien que ne précipitant pas les autres sels de ce métal. M. Berthelot a donné l'explication de cette exception, grâce aux recherches de thermochimie que nous citons.

« L'hydrogène sulfureux ne devrait décomposer, en principe, aucun sel manganeux. En effet, j'ai trouvé :

MnO (précipité)	$+ SO^4H$	(étendu)	$+13,5$
—	$+ HCl$	—	$+11,8$
—	$+ C^4H^4O^4$	—	$+11,0$
—	$+ HS$	—	$+ 5,1$

« D'après ces données, la réaction, calculée soit pour les sels dissous, soit même pour l'acétate anhydre et les acides gazeux, répond dans tous les cas à une absorption de chaleur.

« Réciproquement, le sulfure manganeux doit se dissoudre dans les acides étendus avec dégagement de chaleur.

« Les mêmes déductions s'appliquent aux sels ferreux, et elles se vérifient dans la plupart des cas.

« Cependant il n'en est pas toujours ainsi. En effet l'hydrogène sulfuré attaque

en fait l'acétate de manganèse dissous, avec précipitation sensible de sulfure de manganèse ; en outre ce phénomène se produit avec absorption de chaleur.

« Soit le mélange des deux dissolutions :

$$C^4H^3MnO^4(1^{éq}=2^{lit})+HS(1^{éq}=10^{lit}).$$

« La liqueur, d'abord transparente, blanchit au bout d'un quart de minute : le précipité augmente et devient rosé ; l'absorption de chaleur qui se produit s'accroît peu à peu. Au bout de six minutes, j'ai trouvé — 1,0 ; mais l'action se prolonge ensuite indéfiniment. La liqueur, filtrée tout d'abord, renferme à la fois de l'hydrogène sulfuré et un sel manganeux. Elle se trouble presque aussitôt d'elle-même, ou mieux par une nouvelle dose d'hydrogène sulfuré.

« D'autre part, le sulfure manganeux qui vient d'être formé se redissout dans un excès d'acide acétique, lequel, ajouté à l'avance, suffit pour empêcher la précipitation.

« Ces diverses circonstances, analogues à celles qui se produisent avec le sulfate de zinc, traduisent l'existence des équilibres complexes qui se produisent entre l'eau, les acides acétique, sulfhydrique et l'oxyde de manganèse. Ils paraissent de même répondre à la présence d'un peu d'acétate manganeux, basique dans les liqueurs par suite de la décomposition partielle que ce sel éprouve sous l'influence de l'eau dans ses dissolutions. En outre, je suis porté à croire que le manganèse et le zinc, dont les oxydes sont si voisins de la magnésie, forment aussi quelques proportions de sulfhydrates de sulfures solubles :

$$MnS,HS... ; ZnS,HS ;$$

comparables aux sulfhydrates alcalins. Ces sulfhydrates seraient décomposables peu à peu sous l'influence de l'eau en hydrogène sulfuré qui se dissout et sulfure métallique qui se précipite. Enfin la chaleur dégagée dans la formation de ces composés surpasserait, d'après les analogies, celle de l'acétate manganeux sans atteindre pourtant jusqu'à celle du chlorure ou du sulfate. Le formiate manganeux, intermédiaire entre le sulfate et l'acétate par sa chaleur de formation à l'état solide, depuis l'acide et la base solide, représente, en effet, la limite de réaction de l'hydrogène sulfuré : ses dissolutions n'éprouvent qu'un léger indice de précipitation.

« Quoi qu'il en soit de ces interprétations, le fait même de la précipitation des sulfures de zinc et de manganèse avec absorption de chaleur dans divers cas n'en est pas moins certain ; il est également prouvé, d'après les faits cités plus haut, que cette circonstance doit être expliquée par les phénomènes d'équilibres généraux, dus à l'action décomposante de l'eau, que j'ai déjà mis en évidence dans mes études sur les acides faibles, sur les sels métalliques, sur la formation des précipités, et sur lesquels j'ai tant de fois appelé l'attention depuis mes premières recherches sur la décomposition des éthers en 1854.

« En dehors de ces conditions d'équilibre, développées par des énergies indépendantes de la réaction principale, toutes les fois, dis-je, que de telles conditions d'équilibre ne sont pas en jeu, c'est le signe thermique de la réaction

fondamentale qui détermine les phénomènes : aussi bien lorsqu'on précipite les sulfures métalliques par l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins, dans les solutions étendues, que lorsqu'on réalise les décompositions inverses des sulfures métalliques par les acides concentrés. » (Berthelot, Études et expériences sur les sulfures. *Ann. chim. et phys.*, (5), t. IV, p. 203.)

FORMIATE DE MANGANÈSE

$C^2HO^3,MnO + H^2O^2$

Ce sel est rose, il cristallise en tables isomorphes avec les cristaux des formiates de zinc et de cadmium.

Le formiate de manganèse est soluble dans 15 parties d'eau froide et insoluble dans l'alcool.

TARTRATES DE MANGANÈSE

On connaît deux tartrates de manganèse : un tartrate de manganèse cristallin et incolore se dépose d'un mélange, fait à chaud, de chlorure de manganèse et de tartrate neutre de potasse.

Ce tartrate de manganèse se dédouble, sous l'influence de l'eau bouillante, en un sel acide soluble et un sel basique insoluble.

Un autre tartrate de manganèse, très soluble et qui cristallise difficilement, s'obtient en traitant du carbonate de manganèse par une dissolution de bitartrate de potasse.

Les sels de protoxyde de manganèse, qui contiennent de l'acide tartrique, ne sont pas précipités par les alcalis.

RACÉMATE DE MANGANÈSE

$C^8H^4,Mn^2O^{12} + H^2O^2$

Ce sel forme de petits cristaux d'un blanc jaunâtre. Il est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides et dans les alcalis. On peut le chauffer à 100° sans lui faire abandonner son eau de cristallisation.

Le racémate de manganèse se prépare en faisant réagir l'acide racémique sur l'acétate de manganèse.

CITRATE DE MANGANÈSE

$C^{12}H^6,Mn^2O^{14} + H^2O^2$

Le citrate de manganèse offre l'aspect d'une poudre cristalline blanche. Ce sel perd son eau de cristallisation à 200° ; il est insoluble dans l'eau, à peine

soluble dans l'acide acétique et très soluble dans l'acide chlorhydrique. On le produit en dissolvant le carbonate de manganèse dans l'acide citrique.

CITRATE DE MANGANÈSE ET DE SOUDE

Ce sel, mal déterminé, est gommeux et de couleur brune. On l'obtient en faisant digérer du carbonate de manganèse avec du citrate acide de soude.

MALATE DE MANGANÈSE

C^8H^4,Mn^2O^{10}

Ce sel est incristallisable et très soluble dans l'eau. On l'obtient en saturant de l'acide malique par du carbonate de manganèse.

SUCCINATE NEUTRE DE MANGANÈSE

$C^8H^4,Mn^2O^8 + nHO$

Ce sel forme des prismes rhomboïdaux ou des tables quadrangulaires de couleur améthyste qui sont inaltérables à l'air et solubles dans l'eau.

Le succinate neutre de manganèse perd à 100° son eau de cristallisation.

On le prépare en neutralisant une dissolution d'acide succinique par le carbonate de manganèse.

SELS DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE

Les sels de sesquioxyde de manganèse sont moins bien déterminés que les sels de protoxyde ; ils sont plus instables, cristallisent avec difficulté et en dehors du sulfate, du phosphate et de l'acétate, ont été en général peu étudiés. Ils sont de couleur foncée, et fournissent avec les alcalis un précipité de sesquioxyde de manganèse hydraté. Un excès d'eau et la plupart des acides les décomposent.

Un certain nombre de sels doubles bien cristallisés renfermant du sulfate de sesquioxyde de manganèse ont été préparés par M. Etard, et nous les décrirons plus loin.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE

$Mn^2O^3,3SO^3$

Le sesquioxyde de manganèse anhydre ou hydraté est insoluble dans l'acide sulfurique à froid et à chaud. Cette insolubilité n'a lieu cependant que lorsque cet oxyde est entièrement exempt de protoxyde. Si l'on agit sur un mélange des deux oxydes, la dissolution se produit et l'on obtient un liquide de couleur rouge pourpre.

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse se décompose facilement : exposé à l'air, il en attire l'humidité et laisse déposer de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse. Si l'eau n'est qu'en petite quantité et si elle contient de l'acide sulfurique, il se précipite un sel basique : mais une plus grande quantité d'eau, bien qu'elle contienne de l'acide sulfurique, sépare complètement tout l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, tandis que l'acide sulfurique se dissout. En présence du protoxyde de manganèse, l'acide sulfurique suffisamment étendu peut dissoudre le sesquioxyde en formant une dissolution rouge pourpre ; mais, lorsqu'on étend d'eau, tout l'hydrate de sesquioxyde de manganèse est précipité ; la dissolution qui surnage devient complètement incolore et contient du protoxyde. Si on fait bouillir la liqueur, la décoloration est plus rapide et ne nécessite pas l'emploi d'une aussi grande quantité d'eau.

Lorsqu'on fait chauffer l'hydrate de sesquioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique concentré, l'oxyde se transforme en sulfate vert de sesquioxyde de manganèse qui reste mélangé avec l'excès d'acide sulfurique, sans se dissoudre. On peut chauffer, même jusqu'à la température de l'ébullition de l'acide sulfurique, le sulfate de sesquioxydc de manganèse avec l'acide sulfurique en excès

sans qu'il se produise aucune décomposition. Si on prolonge l'ébullition, il se dégage de l'oxygène et il se produit du protoxyde de manganèse (H. Rose).

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse peut être obtenu de la manière suivante :

On prépare d'abord du peroxyde de manganèse en soumettant à l'action du chlore du carbonate de manganèse en suspension dans une dissolution de carbonate de soude. Après avoir desséché l'oxyde, on le broie avec de l'acide sulfurique concentré, de manière à former une bouillie liquide. On chauffe ensuite peu à peu la masse noire au bain d'huile. Aussitôt que la température s'est élevée à 110°, le dégagement d'oxygène cesse tout à coup; la masse qui, jusqu'alors, était restée liquide, prend la consistance d'une bouillie épaisse et acquiert une coloration gris violet qui devient plus foncée par l'action d'une température de 115° à 118°, se colore en vert foncé à 138° et passe à l'état liquide. Pour obtenir la combinaison verte à l'état pur, on porte la masse encore chaude sur de la pierre ponce chauffée, qui absorbe l'acide ; ou la broie à une température élevée dans un mortier de porcelaine avec une quantité égale d'acide azotique concentré pur : on porte cette masse sur une plaque de pierre ponce, afin d'absorber l'acide azotique, et on répète ce traitement six à huit fois. La masse est alors chauffée dans une capsule de porcelaine à une température de 150°, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé et la combinaison pulvérulente, de couleur verte, qui reste comme résidu, est transvasée rapidement dans un vase desséché avec soin.

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse pur, ainsi préparé, présente l'aspect d'une poudre vert foncé qui, même sous le microscope, n'offre aucune trace de cristallisation. Cette poudre, additionnée d'acide sulfurique, peut être chauffée jusqu'à la température d'ébullition de cet acide, sans subir aucune décomposition. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique, elle se dissout peu à peu en donnant naissance à un dégagement d'oxygène, et en se transformant en sulfate de protoxyde de manganèse.

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse peut être chauffé seul à 160° sans se décomposer; à une température plus élevée, il se transforme en sulfate de protoxyde de manganèse; par la calcination, cette transformation s'effectue rapidement. Le sel pur est insoluble dans l'acide sulfurique concentré et lui communique seulement une couleur violet pâle. Il est peu soluble dans l'acide azotique concentré; si on le chauffe avec cet acide à une température de 100°, il se colore en brun et ne reprend la couleur verte que lorsqu'on évapore l'acide azotique à une température aussi basse que possible. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré en donnant une liqueur brun foncé: cette dissolution laisse dégager, par l'action de la chaleur, du chlore jusqu'à la réduction complète du sesquioxyde de manganèse à l'état de protoxyde.

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse attire avec beaucoup de force l'humidité de l'air ; aussi ne peut-il être conservé pendant quelque temps que dans des tubes bouchés. De petites quantités de sulfate de sesquioxyde de manganèse tombent immédiatement en déliquescence au contact de l'air et donnent une dissolution violette, claire, visqueuse, qui se trouble avec rapidité en laissant déposer de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse.

Lorsqu'on traite le sulfate de sesquioxyde de manganèse par une grande quantité d'hydrate d'acide sulfurique et par une petite quantité d'eau, il se transforme en sulfate basique de sesquioxyde de manganèse de couleur brun rouge. Le sulfate de sesquioxyde de manganèse se comporte à l'égard des substances organiques comme un mélange de sesquioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, mais l'action est beaucoup plus vive. (Carius, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t.XCVIII, p. 53.)

SULFATE DOUBLE DE MANGANÈSE ET DE POTASSE

$3(SO^3),Mn^2O^3,SO^3,KO + 24HO$

Les sulfates doubles de sesquioxyde de manganèse et d'alcali sont analogues aux aluns et cristallisent comme eux dans le système cubique.

Mitscherlich a obtenu l'alun de manganèse et de potasse en ajoutant du sulfate de potasse à une solution acide de sulfate de sesquioxyde de manganèse. On évapore ensuite à basse température. Ce sel se présente en octaèdres réguliers, d'un rouge violet foncé, décomposables par l'eau.

SULFATE DOUBLE DE MANGANÈSE ET D'AMMONIAQUE

$3(SO^3),Mn^2O^3,SO^3,AzH^4O + 24HO$

La préparation de cet alun est identique à la précédente. On obtient un sel cristallisé en octaèdres, de couleur rouge foncé, et ne se formant que dans une liqueur très acide. Un grand excès d'eau décompose sa solution en fournissant un hydrate de sesquioxyde de manganèse (Mitscherlich).

SULFATE DOUBLE DE SESQUIOXYDE D'ALUMINIUM ET DE MANGANÈSE

$2(Al^2O^3,3SO^3),Mn^2O^3,3SO^3$

Ce composé a été obtenu par M. Étard de la façon suivante : On dissout 2 équivalents de sulfate de protoxyde de manganèse et 1 équivalent de sulfate d'alumine dans la moindre quantité d'eau possible, puis l'on additionne le tout d'un grand excès d'acide sulfurique.

On porte ensuite le liquide à 250° environ : à ce moment on verse par petites portions dans la capsule, où se fait la réaction, un mélange, à volumes égaux, d'acides sulfurique et azotique. En présence de l'acide azotique à cette température, le manganèse se peroxyde, il se dégage des vapeurs nitreuses, et la liqueur primitivement incolore devient violacée et précipite bientôt, en continuant à chauffer, un sable cristallin d'un beau bleu. Avant le refroidissement complet de la masse, on filtre à la trompe sur du coton de verre, on lave à l'acide sulfurique concentré pur, puis à l'acide acétique cristallisable

pour enlever l'acide sulfurique; enfin on finit de laver à l'éther exempt d'alcool et l'on sèche à la température ordinaire.

Le composé obtenu a pour formule :

$$2(Al^2O^3,3SO^3).Mn^2O^33,SO^3.$$

Il est bleu de cobalt et insoluble dans l'eau, qui ne l'altère qu'à la longue. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se dissout, en mettant du chlore en liberté.

SULFATE DOUBLE DE MANGANÈSE ET DE FER

M. Étard remplace dans la préparation précédente le chlorure d'aluminium par 2 équivalents de sulfate de fer. Vers 160° il se dépose un sel jaune clair, bien cristallisé. On continue à chauffer et l'on verse le mélange d'acide sulfurique et azotique jusqu'à ce que le sel jaune soit devenu vert foncé par oxydation. Pendant ce temps la température s'élève et des vapeurs nitreuses se dégagent.

Si dans une préparation spéciale, on isole le sel jaune formé à 160°, on obtient un corps bien cristallisé, visible à la loupe et auquel l'analyse assigne la formule

$$Fe^2O^3,3SO^3,2MnO,SO^3,3(S^2O^6,H^2O^2).$$

Ce sel n'est pas encore peroxydé car il ne dégage pas de chlore par l'action de l'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau. Chauffé à 180°, il perd 2 équivalents d'acide sulfurique devient jaune plus foncé, et insoluble dans l'eau froide, il possède alors la composition

$$Fe^2O^3,3SO^3,2(MnO,SO^3)(S^2O^6,H^2O^2).$$

Le sel vert obtenu dans l'acide sulfurique par oxydation du précipité jaune obtenu d'abord a pour formule, d'après son analyse,

$$Fe^2O^3,3SO^3,Mn^2O^3,3SO^3.$$

Ce corps apparaît sous le microscope en cristaux agglomérés, parfaitement homogènes. Il est vert foncé, insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante l'altère et du peroxyde de manganèse se dépose. Il décompose l'acide chlorhydrique en fournissant du chlore.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE ET DE CHROME

Remplace-t-on dans la préparation précédente le sel ferrique par 2 équiva-

lents d'acide chromique, on obtient un précipité cristallin d'un jaune foncé, répondant à la formule,

$$Cr^2O^3,3SO^3,Mn^2O^3,3SO^3.$$

Ce composé, comme les sels manganiques précédents, décompose l'acide chlorhydrique, en dégageant du chlore.

Nous avons insisté déjà dans l'article chrome publié dans l'*Encyclopédie chimique* sur l'importance de ce sel double qui a conduit M. Étard à considérer le sulfate chromique rouge insoluble comme un polymère du sulfate violet soluble (A. Étard. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVI, p. 1399).

PHOSPHATES DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE

On sait depuis longtemps que les solutions de sesquioxyde de manganèse dans l'acide phosphorique présentent une grande intensité de coloration et une stabilité qui pourrait les faire confondre *à priori* avec les permanganates. Hoppe Seyler a démontré que les caractères optiques des deux solutions sont différentes.

Si l'on prend ce mélange d'acide phosphorique concentré et de sesquioxyde de manganèse pur et qu'on le chauffe fortement, il se dégage de l'oxygène et il reste une masse violette, devenant solide par refroidissement, dont une partie soluble dans l'eau, ne se décompose pas immédiatement par un excès de ce liquide. Les alcalis ajoutés à cette solution la décolorent et en précipitent de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse.

La portion insoluble possédant une couleur fleur de pêcher a été considérée par Gmelin comme du métaphosphate de sesquioxyde de manganèse.

La solution violette obtenue précédemment peut donner par évaporation des cristaux rouges de phosphate de sesquioxyde de manganèse.

On peut encore préparer un phosphate de sesquioxyde de manganèse de la façon suivante : on précipite une solution de chlorure de manganèse par du métaphosphate de soude, puis le dépôt floconneux blanc mis en suspension dans l'eau est agité avec du bioxyde de plomb. Le précipité devient alors gris-violet et se dissout dans l'acide chlorhydrique en fournissant tous les caractères des sels de sesquioxyde.

ACÉTATE DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE

Schœbein a obtenu une solution d'acétate de sesquioxyde de manganèse en traitant par le sulfate de protoxyde de manganèse la solution acétique de peroxyde de plomb, obtenue en agitant à — 18° de l'acide acétique et du minium. Cette solution est rouge brun, elle abandonne lentement à froid un dépôt d'oxyde de manganèse et elle possède des propriétés très oxydantes.

M. Christensen a repris cette étude de l'acétate de manganèse et a pu obtenir ce sel parfaitement cristallisé.

On traite à la température ordinaire 1 à 5 grammes d'hydrate manganoso-manganique par 150 à 200 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable en agitant de temps à autre; au bout de 6 à 8 jours, on chauffe à 100°, on filtre la solution foncée ainsi obtenue, on ajoute quelques centimètres cubes d'eau et on abandonne au repos. Il se dépose bientôt des cristaux bruns qu'on lave à l'acide acétique et qu'on sèche sur la potasse jusqu'à disparition d'odeur acétique; ce produit a pris alors un éclat soyeux.

L'acétate manganique se dissout dans l'acide acétique cristallisable à l'ébullition en donnant une solution d'un brun foncé qui présente les réactions suivantes : eau en excès, précipité noirâtre volumineux; acide sulfurique concentré, coloration violette, puis précipité cristallin et décoloration du liquide : acide orthophosphorique en solution concentrée et bouillante, précipité cristallin gris verdâtre clair, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore, sans action sur l'acide nitrique, soluble dans l'acide sulfurique en un liquide rouge améthyste qui laisse au bout de vingt-quatre heures déposer des cristaux paraissant identiques avec le sulfate manganique acide de Fremy, phosphate de sodium, précipité brun violacé, amorphe; acide arsénique bouillant, précipité d'arséniate manganique; arséniate de sodium, précipité volumineux brun violet; acides oxalique et tartrique solides, précipités cristallins foncés; pyrophosphate de sodium, précipité soluble dans un excès de réactif; teinture de gaïac coloration bleue; solution d'indigo, décoloration à chaud.

A l'état solide l'acétate manganique est décomposé par l'eau avec formation d'une masse amorphe presque noire. Les acides oxalique et tartrique le décomposent avec formation de sel manganeux; il en est de même de l'alcool à chaud. Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique le dissolvent d'abord et le décomposent ensuite. Les alcalis le détruisent entièrement : le sulfure d'ammonium le transforme en sulfure de manganèse.

L'acétate manganique traité par le cyanure de potassium fournit du manganicyanure de potassium bien cristallisé. (Christensen, *Journ. für prakt. Chem.*, (2), t. XXVIII, p. 1, et t. XXXI, p. 163.)

SELS DE BIOXYDE DE MANGANÈSE

Ces composés ont été découverts par M. Fremy et nous ne pouvons faire mieux que de citer entièrement l'important mémoire de ce savant à l'Académie des sciences :

« On sait qu'il existe un certain nombre d'oxydes qui peuvent être alternativement indifférents, acides ou basiques.

« Quelles sont les influences qui font varier ainsi le rôle chimique d'un oxyde? Cette question, qui offre un si grand intérêt au point de vue théorique et qui se rattache aux phénomènes généraux de l'isomérie, m'a constamment préoccupé dans mes recherches sur les acides métalliques et sur les hydrates; elle se présente de nouveau dans le travail sur les sels de peroxyde de manganèse, dont je vais faire connaître les principaux résultats à l'Académie.

« Le peroxyde de manganèse, pris à l'état anhydre, ne se dissout ni dans les acides, ni dans les liqueurs alcalines; aussi le considère-t-on souvent comme un oxyde indifférent.

« Dans quelques cas, le peroxyde de manganèse se comporte comme un oxyde salin formé par la combinaison de l'acide manganique et du protoxyde de manganèse; en effet, par l'action de la potasse en fusion il se dédouble de la manière suivante :

$$2(MnO^2) + KO,HO = MnO^3,KO + MnO,HO.$$

« Cette production de manganate de potasse, en dehors de toute influence d'oxydation extérieure et sans dégagement d'hydrogène, caractérise le peroxyde de manganèse et permet de le distinguer facilement de tous les autres oxydes de manganèse qui ne forme des manganates que par l'action des oxydants.

« Le peroxyde de manganèse a été souvent aussi placé au nombre des acides métalliques : on trouve en effet, dans la nature, des combinaisons de peroxyde de manganèse avec différentes bases telles que la baryte : M. Weldon a produit de nombreux composés de peroxyde de manganèse avec la potasse, la soude, la chaux, la magnésie.

« Je vais essayer de prouver que le peroxyde de manganèse peut jouer un quatrième rôle et se comporter, dans certains cas, comme une véritable base.

« Le peroxyde de manganèse serait donc alternativement indifférent, salin, acide et basique.

« Il est difficile de constater le rôle basique du peroxyde de manganèse dans la réaction des acides, même concentrés, sur cet oxyde pris à l'état anhydre;

la température qu'il faut produire pour déterminer l'action chimique est un obstacle à la combinaison de l'oxyde de manganèse avec les acides.

« J'ai combiné cependant, mais avec difficulté, le peroxyde de manganèse à l'acide sulfurique, en opérant sur l'hydrate $MnO^2,2HO$, qui s'attaque à une température plus basse que l'oxyde anhydre.

« Le procédé qui m'a le mieux réussi, dans la préparation d'un sel de peroxyde de manganèse, consiste à décomposer le permanganate de potasse par un excès d'acide sulfurique en mettant à profit la grande instabilité de l'acide permanganique et aussi l'état naissant de MnO^2.

« Je traite 100 grammes de permanganate de potasse par 500 grammes d'acide sulfurique étendu de 150 grammes d'eau ; je laisse refroidir l'acide avant de le faire agir sur le permanganate de potasse : l'acide permanganique, isolé d'abord sous forme huileuse, se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène ; au bout de quelques jours la production du gaz cesse et l'on obtient une liqueur d'un jaune foncé qui, dans mes recherches, est devenue une source féconde de nouveaux produits. J'avais d'abord envisagé ce corps comme le sulfate de sesquioxyde, mais j'ai été conduit à considérer ce liquide comme contenant un sulfate de peroxyde de manganèse $(SO^3)^2,MnO^2$, en m'appuyant sur les considérations suivantes :

« 1° Ce sel jaune, qui est déliquescent et soluble dans l'acide sulfurique, se décompose par l'eau en laissant déposer un hydrate de peroxyde de manganèse qui a pour formule :

$$MnO^2,2HO.$$

« 2° La liqueur qui provient de cette décomposition ne retient en dissolution, quand elle n'a pas reçu l'influence des réducteurs, que de l'acide sulfurique, sans protoxyde de manganèse : cette circonstance est importante à noter, car elle prouve que dans le sulfate jaune, l'acide est bien combiné à l'oxyde MnO^2.

« 3° En soumettant le liquide jaune à la méthode d'analyse que je décrirai plus loin, j'ai trouvé que l'oxyde combiné à l'acide sulfurique a réellement pour formule MnO^2 et non Mn^2O^3.

« 4° La liqueur jaune abandonnée à l'air, ou mieux saturée de sulfate de potasse, laisse déposer un sous-sulfate noir, dont la composition est représentée par la formule SO^3,MnO^2 : ce sous-sulfate, traité par l'acide sulfurique, reproduit le sulfate jaune.

« 5° Certains sels, tels que le sulfate de protoxyde de manganèse et le sulfate de potasse, se combinent au sulfate jaune et forment des sels doubles cristallisés qui contiennent le sulfate de peroxyde de manganèse,

$$(SO^3)^2,MnO^2.$$

« Comme la question analytique était le point important de ce travail, j'ai essayé successivement toutes les méthodes qui pourraient s'appliquer à l'analyse des oxydes de manganèse isolés ou en combinaisons avec les acides : le procédé qui m'a donné les résultats les plus nets est celui de M. Margueritte;

il consiste, comme on le sait, à faire agir les oxydes suroxygénés de manganèse sur du protochlorure de fer, mélangé à un excès d'acide sulfurique et dont la composition est déterminée, avant et après l'expérience, au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse.

« J'ai contrôlé l'exactitude de cette méthode de différentes façons, mais principalement en analysant des échantillons très purs et bien cristallisés de pyrolusite, dont la composition ne laisse aucune incertitude : je suis arrivé dans ces déterminations à des nombres qui se confondent presque avec ceux donnés par la théorie; je citerai ici une de ces analyses :

	Trouvé.	Théorie.
	—	—
Mn.	63,62	63,28
O..	37,00	36,72

« Sachant que M. Berthelot faisait usage de l'acide oxalique dans ses analyses de manganèse, je l'ai prié d'apprécier, par son procédé, la composition de quelques-uns de mes produits. J'ai eu la satisfaction de reconnaître que les déterminations de M. Berthelot s'accordaient avec celles que j'ai faites.

« Quant au manganèse, je l'ai dosé, tantôt à l'état de sulfate anhydre, quand les sels ne contenaient pas de potasse, tantôt en le précipitant à l'état de sesquioxyde, par le brome en présence d'un excès d'ammoniaque.

« Le mode d'analyse étant une fois fixé, j'ai pu déterminer la composition et examiner les propriétés de ce liquide jaune qu'on obtient en traitant le permanganate de potasse par l'acide sulfurique.

« J'ai rencontré rarement un corps présentant plus d'intérêt, mais aussi plus de difficultés dans son étude, que ce singulier liquide; en effet l'eau le décompose; il oxyde à froid presque tous les corps organiques et deviendra certainement un réactif précieux; il n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'acide sulfurique; ce n'est donc qu'au moyen de la porcelaine dégourdie qu'on peut isoler et purifier les produits de sa décomposition; j'en ai obtenu cinq, qui sont le peroxyde de manganèse hydraté et amorphe, l'hydrate de protoxyde de manganèse, différents sous-sulfates de peroxyde de manganèse, un sulfate double de protoxyde et de peroxyde de manganèse qui est cristallisé, une combinaison, également cristalline, résultant de l'action de ce dernier sel sur le bisulfate de potasse; je décrirai rapidement quelques-uns de ces corps.

« J'obtiens les hydrates de peroxyde de manganèse amorphes ou cristallisés en versant une petite quantité d'eau, dans la liqueur jaune et en l'exposant à l'air pendant quelques jours.

« Voici la composition de cet hydrate :

	Trouvé.			Théorie.
				—
Mn.	44,2	44,5	45,1	44,77
O..	24,5	25,3	25,3	25,98
HO.	31,3	30,2	29,6	29,25

« Dans cette décomposition j'ai produit quelquefois un hydrate représenté par la formule $(MnO^2)^2,3HO$; le degré d'hydratation dépend de la quantité d'acide sulfurique que contient la liqueur.

« L'hydrate de protoxyde de manganèse se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré en produisant le sulfate jaune; mais, sous l'influence de la chaleur, ce sel se décompose presque immédiatement, dégage de l'oxygène et donne soit l'oxyde de manganèse hydraté, soit le sulfate rose : l'acide chlorhydrique le dissout en produisant un chlorure correspondant $MnCl^2$.

« Lorsque, au lieu de décomposer du sulfate jaune par de l'eau, on abandonne la liqueur à l'air humide et qu'on isole successivement, au moyen de la porcelaine dégourdie, les corps qui se précipitent, on obtient une série de sous-sulfates de peroxyde de manganèse qui sont noirs : celui que j'ai le plus souvent produit, dans cette décomposition, se rapprochait beaucoup de la formule SO^3,MnO^2+Aq. Ce sel se précipite aussi lorsqu'on sature la liqueur jaune avec du sulfate de potasse.

« Ces sous-sulfates se dissolvent dans un excès d'acide sulfurique et régénèrent le sel jaune primitif $(SO^3)^2,MnO^2$. Je n'ai pas obtenu, à l'état de liberté, le sel $(SO^3)^2,MnO^2$; mais j'ai pu l'engager dans des sels doubles cristallisés; c'est ainsi que j'ai déterminé sa composition.

« J'ai indiqué, dans une communication précédente, que j'obtenais un sel cristallisé qui colore en rose l'acide sulfurique en traitant le sulfate jaune par le sulfate de protoxyde de manganèse; ce sel présente la composition suivante :

	Trouvé.		Théorie.
Mn	16,3	17,0	17,2
O	7,3	8,0	7,5
SO^3	49,2	50,1	50,0
HO	23,2	24,9	25,3

« Ces nombres conduisent à la formule :

$$4SO^3,MnO^2,MnO,9HO.$$

« Les éléments de ce sel peuvent être groupés de différentes manières : mais en considérant les propriétés de ce composé et son mode de formation, je pense que le mieux est de l'envisager comme un sulfate double de protoxyde et de peroxyde de manganèse, sa formule devient alors :

$$(SO^3)^2,MnO^2,(SO^3)^2MnO,9HO.$$

« Ce sel se produit dans un grand nombre de circonstances, et principalement dans l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse ou dans la décomposition du sulfate de peroxyde de manganèse par les réducteurs : l'alcool ajouté avec précaution dans la dissolution sulfurique du sel jaune donne immédiatement le sel double avec sa couleur rose. Ce sulfate est décomposé par

l'eau; dans ce cas, l'hydrate de peroxyde de manganèse se précipite, et la liqueur retient en dissolution du sulfate acide de protoxyde de manganèse.

« Lorsque ce sel cristallise en présence du bisulfate de potasse, il se produit une série de corps cristallisés de couleur marron, que l'on peut considérer comme des sels qui correspondent au sulfate rose, mais dans lesquels le bisulfate de protoxyde de manganèse est remplacé d'une manière plus ou moins complète par le bisulfate de potasse.

« Ces derniers sels se forment, comme tous les corps précédents, dans la dissolution sulfurique de sel jaune qu'on laisse décomposer lentement à l'air humide : leur étude et leur analyse m'ont présenté des difficultés que tous les chimistes comprendront; il s'agissait, en effet, de déterminer la composition de corps qui se déposent souvent simultanément dans une liqueur excessivement acide et qu'on ne peut purifier que par la porcelaine dégourdie, car l'eau les décompose.

« En résumé, les expériences que je viens de faire connaître établissent l'existence de sels ayant pour base le peroxyde de manganèse MnO^2 : elles prouvent également que le sel de manganèse, qui colore en rose l'acide sulfurique, ne contient pas un oxyde de manganèse particulier, comme je l'avais pensé d'abord, mais qu'il résulte de la combinaison d'un sel de protoxyde de manganèse avec un sel de peroxyde MnO^2.

« Dans ce sel rose, le protoxyde de manganèse MnO et le peroxyde MnO^2 se trouvant combinés avec l'acide sulfurique, à équivalents égaux, on pouvait penser que la base du sel était le sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3.

« Je n'ai pas adopté cette manière de voir, parce que le sel rose décomposé par un alcali donne un précipité qui cède à l'ammoniaque une quantité considérable de protoxyde de manganèse en laissant un résidu de peroxyde, tandis que le sesquioxyde de manganèse n'éprouve pas ce dédoublement; en un mot, l'oxyde retiré du sel rose se comporte comme un mélange de peroxyde et de protoxyde de manganèse et non comme un oxyde spécial. »

CARACTÈRES ET DOSAGE
DU MANGANÈSE ET DE SES COMPOSÉS

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

Les sels solubles de protoxyde de manganèse sont légèrement colorés en rose, ainsi que nous l'avons vu précédemment; ils présentent les caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, partiellement soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce précipité, exposé à l'air, devient brun et ensuite noir; le chlore opère ce changement avec rapidité.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre partie restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très acide, il ne se fait pas de précipité; mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air et laisse déposer un oxyde brun.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air, peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction.

Phosphates alcalins. — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

Acide oxalique ou oxalate. — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées, si elles contiennent du chlorhydrate d'ammoniaque, il ne se fait pas de précipité ou du moins le précipité ne se forme qu'à la longue et il est alors coloré.

Cyanure de potassium. — Précipité rose, soluble dans un excès de cyanure avec une coloration brune.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun, insoluble dans les acides.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité de sulfure de manganèse couleur de chair. Ce précipité brunit à l'air; il est insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, même en présence des acétates alcalins.

Les substances organiques non volatiles peuvent masquer partiellement les réactions des sels de manganèse.

Les sels de protoxyde de manganèse, chauffés au chalumeau avec du borax, donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme oxydante et qui se décolore dans la flamme réductrice.

Les sels de manganèse, calcinés légèrement avec du nitre et de la potasse, donnent du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux, ou des matières organiques comme le sucre, le papier, etc. Ce dernier caractère est le plus important et sert à distinguer le manganèse de tous les autres métaux.

La présence de la plus légère trace de manganèse peut être constatée facilement en faisant chauffer la dissolution dans laquelle on soupçonne l'existence de ce métal avec un mélange d'acide plombique et d'acide azotique étendu; la liqueur prend aussitôt une teinte rouge due à la formation de l'acide permanganique. La présence du manganèse dans la chaux ordinaire, et même dans certains marbres blancs, a pu être ainsi reconnue (Crum).

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE

Les sels de sesquioxyde de manganèse présentent les caractères suivants :

Potasse. — Précipité brun d'hydrate manganique.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité brun.

Phosphate de soude. — Précipité lorsque les solutions sont neutres.

Acide oxalique. — Réduction à l'état de sel manganeux.

Cyanure de potassium. — Coloration brun clair.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité gris verdâtre.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité couleur de chair.

Acide sulfhydrique. — Dépôt de soufre et réduction à l'état de sel manganeux.

La solution de phosphate de sesquioxyde de manganèse présente quelques caractères particuliers :

L'*ammoniaque* ne fournit pas de précipité, mais donne à la solution une coloration brune.

Le *carbonate de soude* donne un précipité brun clair et la solution reste très colorée.

Le *carbonate de baryte* produit un précipité, mais la solution devient incolore.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité, mais le *cyanure de potassium* empêche la précipitation.

Les sels de sesquioxyde de manganèse, comme les sels de protoxyde, donnent au chalumeau une perle violette dans la flamme oxydante, et incolore dans la flamme réductrice.

DOSAGE DU MANGANÈSE

Le protoxyde de manganèse peut être précipité par la plupart des réactifs qui décèlent la magnésie, dont il se rapproche du reste par certaines de ses propriétés chimiques. On peut employer le carbonate de potasse; mais il est préférable de prendre le carbonate de soude, que l'on peut obtenir dans un grand état de pureté. Le carbonate de protoxyde de manganèse ne forme pas, comme le carbonate de magnésie, un sel double insoluble avec le carbonate de soude.

Dans la précipitation du protoxyde de manganèse par les carbonates alcalins, il est nécessaire d'observer quelques-unes des précautions employées dans le dosage de la magnésie. Il est bon de chauffer la liqueur après avoir ajouté le carbonate alcalin, mais il n'est pas nécessaire d'opérer la précipitation à la température de l'ébullition. On n'a pas besoin non plus d'évaporer jusqu'à siccité à une température élevée, la liqueur que l'on a séparée du protoxyde de manganèse par filtration.

Le carbonate de protoxyde de manganèse est insoluble dans l'eau; il peut, par suite, être mieux lavé que le carbonate de magnésie. Après qu'il a été lavé, on le dessèche, on le calcine dans un creuset de platine et on le pèse. Par la calcination à l'air, le carbonate de protoxyde de manganèse perd son acide carbonique et se transforme en oxyde intermédiaire de manganèse (Mn^3O^4) de

couleur brune; pour que cette transformation s'effectue, il est nécessaire et suffisant de calciner le carbonate de manganèse à une température rouge. Du poids de l'oxyde intermédiaire on déduit alors la quantité de protoxyde lorsque le manganèse était contenu à cet état dans la substance à analyser. — L'oxyde intermédiaire de manganèse est un degré d'oxydation déterminé du manganèse qui ne se modifie pas par la calcination, lorsqu'on opère cette calcination au contact de l'air, et lorsque, pendant la calcination et pendant le refroidissement qui s'opère lentement, l'oxyde n'est soumis à l'action d'aucun gaz qui puisse en opérer une réduction partielle.

On a proposé de déterminer, dans les précipités de manganèse, la quantité de manganèse en y transformant par l'action du gaz hydrogène le manganèse en protoxyde de manganèse. Non seulement cette méthode est un peu plus compliquée, mais en outre elle n'est pas aussi exacte que la détermination du manganèse à l'état d'oxyde intermédiaire. En effet le protoxyde de manganèse se modifie seulement lorsqu'il est exposé au contact de l'air à la température ordinaire, et passe à un degré d'oxydation plus élevé même pendant qu'on le pèse; ce n'est que lorsqu'il a été exposé à une température rouge blanc qu'il peut se conserver pendant quelque temps au contact de l'air.

Si la liqueur dont on doit précipiter le protoxyde de manganèse contient des quantités considérables de chlorure d'ammonium ou d'autres sels ammoniacaux, on doit le faire bouillir avec un excès de carbonate alcalin jusqu'à ce ce qu'on ne puisse plus observer d'odeur ammoniacale. Par une ébullition prolongée, surtout lorsque les dissolutions sont très concentrées et lorsqu'il n'y a que de petites quantités de manganèse, le carbonate de protoxyde de manganèse, qui est de couleur blanche, s'oxyde et devient brun. On le lave et on le calcine; le résidu de la calcination est de l'oxyde salin de manganèse.

Lorsque la liqueur contient des sels ammoniacaux, on doit avoir soin de faire bouillir avec une quantité de carbonate alcalin suffisante pour que les sels ammoniacaux soient complètement décomposés, parce que sans cela il pourrait rester dans la dissolution une certaine quantité, souvent très faible, de protoxyde qui ne précipiterait pas.

Le protoxyde de manganèse, comme la magnésie, est précipité par une dissolution d'hydrate de potasse. Le précipité, qui est de l'hydrate de protoxyde de manganèse, paraît d'abord blanc; mais, même pendant qu'on le lave sur le filtre, il attire l'oxygène de l'air, change rapidement de couleur et devient brun noirâtre à la surface. Par une forte calcination, on transforme également ce précipité en oxyde intermédiaire.

On ne se sert cependant que dans un petit nombre de cas d'hydrate de potasse pour opérer la précipitation du protoxyde de manganèse; on préfère ordinairement le carbonate alcalin; en effet l'hydrate de protoxyde de manganèse, précipité par l'hydrate de potasse, se transforme complètement, par un contact prolongé avec l'air atmosphérique, en hydrate de sesquioxyde de manganèse, qui ne se transforme en oxyde salin de manganèse que par une calcination plus intense que celle qui est nécessaire pour opérer la transformation du carbonate de protoxyde de manganèse en oxyde Mn^3O^4.

Lorsque le protoxyde de manganèse se trouve dans une liqueur dans laquelle

il n'y a aucune substance dont on doive déterminer la quantité et qui ne contienne, outre le protoxyde de manganèse, aucune autre partie constituante fixe, on peut le doser à l'état de sulfate ; cependant ce mode de dosage n'est pas aussi bon pour le protoxyde de manganèse que pour la magnésie. En effet, lorsqu'on calcine le sulfate de protoxyde de manganèse au contact de l'air, il perd une petite quantité de son acide sulfurique, et il peut arriver par suite que, après la calcination, une petite quantité du sel ne puisse plus se dissoudre dans l'eau. Mais la quantité du sel qui ne se dissout plus est très faible lorsqu'on ne calcine que légèrement le sulfate de protoxyde de manganèse, et dans un très grand nombre de cas on peut facilement doser de cette manière le protoxyde de manganèse. Le mode d'opérer est du reste entièrement le même que celui employé pour la magnésie. Il est bon d'éviter ici un très grand excès d'acide sulfurique; en effet, il serait difficile de le séparer [sans qu'il se produisît de perte; si cependant il existe dans la dissolution un grand excès d'acide sulfurique, on doit d'abord évaporer le tout dans une capsule de platine.

Après avoir calciné le sulfate de protoxyde de manganèse, on le mélange avec du soufre en poudre et on l'expose à une température rouge intense, en faisant passer en même temps dans le creuset un courant de gaz hydrogène sec; on doit avoir soin de faire refroidir complètement le tout dans une atmosphère de gaz hydrogène. On peut mélanger le résidu avec une nouvelle quantité de soufre, et calciner de nouveau le mélange dans un courant de gaz hydrogène, pour voir si le poids du creuset reste le même; ce qui est à peine nécessaire. De la quantité de sulfure de manganèse MnS (qui est d'une couleur vert clair, qui n'absorbe rapidement ni l'eau, ni l'oxygène de l'air, et qui, par suite, peut être pesé exactement) que l'on obtient ainsi, on déduit la quantité de manganèse.

Dans un grand nombre de cas, soit que le manganèse existe dans la dissolution à l'état de protoxyde ou à l'état de sesquioxyde, on le précipite sous forme de sulfure de manganèse au moyen du sulfure d'ammonium. Lorsque la dissolution est acide, on la neutralise par l'ammoniaque que l'on peut même ajouter en excès; lorsqu'il se forme ainsi un précipité de protoxyde de manganèse ou de sesquioxyde de manganèse, cela n'a aucun inconvénient. On ajoute du sulfure d'ammonium : le manganèse est transformé en sulfure de manganèse qui se dépose lentement sous la forme d'un précipité rouge clair qui prend souvent une légère nuance rougeâtre. Après que le sulfure de manganèse s'est déposé, on doit le filtrer immédiatement et le laver sans interruption avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium. Si l'on néglige ces précautions, le sulfure de manganèse s'oxyde à la surface et prend une couleur brune; en même temps il se forme un peu de sulfate de protoxyde de manganèse qui peut être dissous par l'eau de lavage lorsqu'elle ne contient pas un peu de sulfure d'ammonium. Pour eau de lavage on doit employer un mélange d'environ 20 grammes d'eau et de 4 à 5 gouttes de sulfure d'ammonium.

Par suite de la rapidité de l'oxydation du sulfure de manganèse, il est impossible de le dessécher et de déduire de son poids la quantité de man-

ganèse. En outre, on ne peut pas, en calcinant le sulfure de manganèse au contact de l'air, le transformer complètement en oxyde intermédiaire; par le grillage du sulfure de manganèse, il se forme, outre l'oxyde intermédiaire, une quantité plus ou moins grande de sulfate de manganèse, qui, soumis au rouge intense, ne perd pas son acide sulfurique ou ne le perd que partiellement

Le sulfure de manganèse se dissout au contraire avec une grande facilité dans les acides faibles et dans les acides très étendus. On met dans un verre à expérience le sulfure de manganèse encore humide, sans le dessécher, et on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu. On chauffe très légèrement le verre jusqu'à ce que la liqueur ne sente plus l'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on précipite dans la liqueur filtrée le protoxyde de manganèse au moyen d'un carbonate alcalin. On peut aussi décomposer par l'acide sulfurique étendu le sulfure de manganèse encore humide et doser dans la liqueur filtrée le manganèse à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse.

Lorsqu'on a précipité le protoxyde de manganèse de ses dissolutions au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de manganèse, on peut y déterminer le manganèse d'une manière bien plus facile qu'en dissolvant le sulfure dans l'acide chlorhydrique et en précipitant dans la dissolution ainsi obtenue le protoxyde de manganèse au moyen de carbonate de soude.

Pour cela on lave le sulfure de manganèse précipité, on le dessèche et on le met dans un petit creuset de porcelaine, après l'avoir mélangé avec un peu de soufre en poudre; on porte le mélange au rouge et on fait passer en même temps sous ce mélange un courant d'hydrogène sec. On incinère le filtre séparément et l'on ajoute la cendre au précipité de sulfure de manganèse desséché que l'on a placé dans le creuset. Il est entièrement indifférent ici que le précipité de sulfure de manganèse soit devenu entièrement brun par l'oxydation qui a pu se produire si le sulfure de manganèse encore humide a été exposé au contact de l'air.

On doit cependant éviter autant que possible de séparer le manganèse à l'état de sulfure de manganèse, et on ne doit employer ce moyen que lorsqu'on ne peut opérer d'aucune autre manière la séparation du manganèse et des substances avec lesquelles il est mélangé. Le sulfure de manganèse n'est pas entièrement insoluble, principalement dans les dissolutions qui contiennent une grande quantité de sels ammoniacaux. On ne peut souvent pas, par cette raison, précipiter de très petites quantités de manganèse au moyen du sulfure d'ammonium, et le sulfure de manganèse, lorsqu'il est en petite quantité, ne se dépose souvent qu'au bout d'un temps très long.

On peut encore déterminer, dans une liqueur, la quantité de protoxyde de manganèse en la transformant en sesquioxyde de manganèse que l'on peut précipiter complètement par l'ammoniaque, par l'hydrate de potasse et même par le carbonate de baryte; ce mode de dosage du manganèse est même très bon à employer. On opère la transformation du protoxyde de manganèse en sesquioxyde au moyen d'un courant de gaz chlore que l'on fait passer dans la dissolution. Cependant, par l'action du gaz chlore sur la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse, le protoxyde de manganèse ne s'y transforme que difficilement et en très petite quantité en sesquioxyde qui se dépose; on obtient

d'autant plus de sesquioxyde que la dissolution du sel de protoxyde de manganèse est plus étendue, que l'acide qui est combiné avec le protoxyde de manganèse est plus faible, et que la température à laquelle est soumise la dissolution, pendant que l'on y fait passer le gaz, est plus élevée. On peut pourtant transformer complètement tout le protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse et précipiter ce dernier de la dissolution en saturant la liqueur de chlore et en ajoutant un excès d'une base énergique qui transmet son oxygène au protoxyde en se transformant elle-même en chlorure.

Si le manganèse existe dans une liqueur à l'état de sesquioxyde ou à l'état de sesquichlorure, on peut le précipiter complètement au moyen de l'ammoniaque; il n'y a que lorsque le sesquioxyde de manganèse est combiné avec l'acide phosphorique que l'on ne peut pas opérer ainsi la séparation. Le sesquioxyde de manganèse est précipité complètement par l'ammoniaque, même en présence d'une grande quantité de sels ammoniacaux.

Si l'on calcine le sesquioxyde de manganèse ainsi précipité, on le transforme en oxyde intermédiaire; mais on doit, pour opérer cette transformation, employer une chaleur plus intense que celle qui est nécessaire pour transformer le carbonate de protoxyde de manganèse en oxyde, et l'on doit calciner jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids.

D'après Deville, on peut facilement déterminer avec certitude, à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse, tous les degrés d'oxydation plus élevés du manganèse. On les traite par l'acide nitrique et on ajoute de l'acide oxalique dans lequel ils se dissolvent à une température modérée. On additionne le tout d'un peu d'acide sulfurique, on évapore, on calcine et on pèse le sulfate de protoxyde de manganèse; on en déduit la quantité du composé oxygéné du manganèse.

Si l'on suppose que le sesquioxyde de manganèse précipité par l'ammoniaque n'est pas complètement pur, ou bien si l'on veut analyser du sesquioxyde de manganèse naturel ou de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, on doit traiter par l'acide chlorhydrique la substance à analyser. Le sesquioxyde de manganèse se dissout dans cet acide avec l'aide de la chaleur en se transformant en protochlorure de manganèse et en donnant naissance à un dégagement de chlore (souvent alors il reste comme résidu insoluble des substances étrangères qui ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique et qui rendaient le sesquioxyde de manganèse impur); dans la dissolution, on peut rechercher et déterminer, outre le protoxyde de manganèse, les autres substances qui pouvaient s'y trouver.

ESSAI INDUSTRIEL DES OXYDES DE MANGANÈSE

Dans les essais des oxydes de manganèse du commerce, on se propose de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand il est soumis à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rappeler

ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse.

Protoxyde de manganèse	$MnO + HCl^1 = HO + MnCl$
Oxyde rouge.	$MnO^{1\frac{1}{3}} + (HCl)^{1\frac{1}{3}} = (HO)^{1\frac{1}{3}} + MnCl + Cl^{\frac{1}{3}}$
Sesquioxyde.	$MnO^{1\frac{1}{2}} + (HCl)^{1\frac{1}{2}} = (HO)^{1\frac{1}{2}} + MnCl + Cl^{\frac{1}{2}}$
Peroxyde..	$MnO^2 + (HCl)^2 = (HO)^2 + MnCl + Cl$

Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse donnent, quand ils sont chauffés avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée par la quantité d'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde ; ainsi le protoxyde de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau ; l'oxyde rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore, le sesquioxyde en produit 1/2 équivalent et le peroxyde 1 équivalent. Les manganèses n'ayant de valeur que par le chlore qu'ils produisent quand ils sont traités par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage par l'action de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses par la méthode qui est due à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que le peroxyde de manganèse pur, pris sous le poids de $3^{gr},98$, donne exactement un litre de chlore à 0^0 et sous la pression de $0^m,76$, quand il est dissous dans l'acide chlorhydrique.

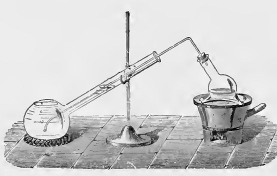


Fig. 14.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse $3^{gr},98$ qui sont introduits dans un petit ballon qui porte un long tube venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse, placée dans un ballon à long col ; on verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique cencentré, bien exempt d'acide sulfureux ; on bouche immédiatement le ballon avec le bouchon qui porte le tube de verre ; on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction ; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la liqueur alcaline. Lorsque le manganèse est dissous

et que le chlore cesse de se produire, on arrête l'opération; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre, elle est analysée ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré par la méthode qui a été décrite à l'article *Chlorométrie*. Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 % de peroxyde de manganèse pur et de 20 % de corps étrangers. On dit alors qu'il marque 80°.

Cette méthode de dosage des échantillons de bioxyde de manganèse naturel est la plus employée.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70°.

Un manganèse peut encore être analysé en déterminant la quantité d'oxygène qu'il dégage lorsqu'il est chauffé avec l'acide sulfurique concentré; les formules suivantes démontrent, en effet, que les oxydes de manganèse traités par l'acide sulfurique dégagent tout l'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde.

$$MnO + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3$$
$$MnO^{1\frac{1}{3}} + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O^{\frac{1}{3}}$$
$$MnO^{1\frac{1}{2}} + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O^{\frac{1}{2}}$$
$$MnO^2 + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O$$

L'analyse se fait dans un appareil qui présente de l'analogie avec celui que Lavoisier a employé pour l'analyse de l'air, et qui permet de déterminer le volume de l'oxygène dégagé; cette méthode donne en général des résultats moins précis que la première (Gay-Lussac).

Un manganèse peut aussi être analysé en le traitant par l'acide chlorhydrique en présence d'une quantité connue de protochlorure de fer; en déterminant la proportion de perchlorure de fer qui se forme, on peut calculer la quantité de chlore qui s'est produite, et par conséquent le titre du manganèse soumis à l'essai.

On introduit, dans un ballon de 3 à 4 décilitres, 4^{gr},858 de fil de clavecin, sur lesquels on verse environ 100 grammes d'acide chlorhydrique pur et concentré. Le ballon est fermé avec un bouchon de liége portant un petit tube droit à entonnoir, effilé à son extrémité inférieure. On chauffe légèrement pour activer la dissolution du fer. Lorsque le métal a disparu, on ajoute dans le ballon 3^{gr},98 du manganèse à essayer, qui ont été renfermés dans un morceau de papier; on replace aussitôt le bouchon, on agite légèrement la liqueur et on la porte à l'ébullition. Le chlore qui se dégage par l'action du manganèse est entièrement absorbé par le protochlorure de fer.

Si le manganèse essayé était parfaitement pur, la quantité qui a été employée suffirait pour perchlorurer le protochlorure de fer résultant de la dissolution de 4^{gr},858 de fer dans l'acide chlorhydrique; mais le manganèse du commerce contient toujours des corps étrangers, et, par conséquent, les 3^{gr},98 sur lesquels on a opéré sont insuffisants pour perchlorurer tout le

fer qui existe en dissolution. Il faut achever la chloruration au moyen d'une quantité connue de chlore, en ajoutant goutte à goutte dans la dissolution de fer, qui est bouillante, une dissolution titrée de chlorate de potasse qui agit sur le sel de fer comme du chlore libre. La liqueur normale de chlorate de potasse est mesurée dans une burette et versée avec cet instrument dans le tube à entonnoir que porte le ballon. Un litre de cette dissolution représente un litre de chlore. Cette dissolution produit, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique bouillant, une réaction qui est exprimée par la formule suivante:

$$ClO^5,KO + 6HCl = KCl + 6HO + 6Cl.$$

Tant qu'il reste du protochlorure de fer à transformer en perchlorure, tout le chlore que dégage le chlorate de potasse est absorbé par le sel de fer au minimum ; mais quand la chloruration est terminée, le chlore devenu libre peut réagir sur un papier coloré avec du sulfate d'indigo ou du tournesol, qui a été placé entre le bouchon et le col du ballon ; on reconnaît à ce signe que l'opération est terminée.

Si, pour compléter la perchloruration du fer, il a fallu employer 15 centilitres de la dissolution normale de chlorate de potasse, c'est que les $3^{gr},98$ de manganèse soumis à l'essai ont produit $100 - 15 = 85$ centilitres de chlore. Ce manganèse est donc au titre de 85° (Level).

Les méthodes que nous venons d'exposer permettent d'apprécier exactement la quantité de chlore que peut dégager un manganèse par l'action de l'acide chlorhydrique.

Mais l'essai d'un manganèse exige encore une autre détermination qui n'est pas moins importante que la première pour le fabricant. En effet, les manganèses du commerce contiennent souvent du sesquioxyde de fer, des carbonates de chaux, de baryte, etc. ; ces corps étrangers saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum ; dans l'essai complet d'un manganèse il faut donc déterminer, non seulement la quantité de chlore qu'il peut dégager, mais encore la quantité d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers qu'il contient.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers que contient un manganèse, on peut le traiter par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie.*

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode.

On traite $3^{gr},98$ du manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre du manganèse par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide chlorhydrique libre que contient la liqueur est déterminée en y versant peu à peu une dissolution titrée de carbonate de soude : il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient

de l'acide en excès ; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de la dissolution titrée de carbonate de soude qu'il a fallu employer pour saturer l'acide, fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique libre que contenait la liqueur ; cette quantité doit donc être retranchée des 25 centilitres d'acide employés. La différence représente l'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre du manganèse ayant été déterminé par une expérience préalable, la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour décomposer le peroxyde que contient le manganèse essayé, peut être obtenue par le calcul ; le reste représente donc l'acide chlorhydrique consommé par les corps étrangers. La faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, est négligée dans cette analyse (Gay-Lussac).

PROCÉDÉ FRESENIUS ET WILL

Lorsqu'on fait réagir l'acide oxalique sur le bioxyde de manganèse en présence d'acide sulfurique, on obtient une réaction pouvant servir à doser le manganèse. Elle est fondée sur la formule suivante :

$$MnO^2 + SO^3,HO + C^4H^2O^8 = SO^3,MnO + 2HO + 4CO^2.$$

On voit qu'un équivalent de bioxyde, pesant 43,5, correspondant à un équivalent d'oxygène actif 8, donne 4 équivalents d'acide carbonique, 4×22. Si donc l'on connaît le poids de ce dernier, on en déduira le poids de peroxyde contenu dans l'essai, en multipliant cette perte par $\frac{87}{2 \times 44} = 0,9886$, c'est-à-dire que le poids du bioxyde est très rapproché du poids de l'acide carbonique. Pour connaître ce dernier poids, on opère dans un petit appareil taré qu'on pèse avant et après l'expérience ; il est bien entendu qu'il ne doit sortir de l'appareil que de l'acide carbonique ; à cet effet, la vapeur d'eau est retenue par un petit tube à chlorure de calcium. Pour faciliter les calculs, on pèse une quantité de manganèse répondant au rapport $0^{gr},9886$. Si l'on pesait $0^{gr},9886$, chaque centigramme de perte en CO^2 donnerait immédiatement la richesse en centièmes, 100 centigrammes correspondant précisément à $0^{gr},9886$; comme cette dernière quantité est trop faible, on en prend un multiple, à volonté, suivant la richesse présumée de l'essai.

Au lieu de peser l'acide carbonique par perte, on peut le recueillir dans des tubes absorbants pesés.

Comme les manganèses bruts renferment généralement des carbonates, il faut commencer par les traiter par un acide très dilué qui n'attaque que les carbonates.

MODIFICATION DE M. E. LUCK

La méthode de MM. Fresenius et Will, employée très fréquemment pour

l'analyse des peroxydes de manganèse, ne donne pas toujours des résultats concordants. M. Luck a cherché la cause de ce fait dans l'oxydation plus ou moins complète de l'oxyde ferreux contenu dans les manganèses naturels. En effet, lorsqu'on conduit l'opération rapidement, on arrive à un chiffre plus fort qu'avec une marche lente du dosage, et l'on trouve qu'une partie de l'oxydule de fer a échappé à l'oxydation. On comprend alors que ce dosage ne donne pas toujours des résultats constants.

L'auteur a étudié avec beaucoup de soin l'influence de la rapidité de la marche du dosage, de la température, de la quantité d'acide employé sur le résultat final, et est arrivé aux résultats suivants :

Lorsque le manganèse est exempt de fer, la durée de l'opération n'influe pas sur le résultat. Lorsque le minerai contient du fer, le chiffre obtenu augmente avec la rapidité du dégagement d'acide carbonique dans l'expérience. Mais M. Luck a trouvé qu'on peut rendre les résultats indépendants de la marche de l'opération, ou, ce qui revient au même, amener une oxydation complète de l'oxyde ferreux, en ajoutant dans le dosage 6 à 8 centimètres cubes d'une solution d'acétate de sodium.

L'acide sulfurique étendu (1 : 1) même à 100°, n'a qu'une action très faible sur l'acide oxalique; mais, en présence du sulfate ferrique et du sulfate de manganèse, il décompose l'acide oxalique déjà à 80°. Le même mélange dégage de l'acide carbonique déjà à 70° lorsqu'on opère à la lumière solaire.

DOSAGE DU MANGANÈSE A L'ÉTAT DE PYROPHOSPHATE, PAR M. WOLLCOTT GIBBS

Le rapport de l'acide sulfurique et de l'eau ne doit donc pas dépasser à la fin de l'expérience 1 : 1, et la température ne doit pas excéder 70°; enfin l'expérience ne doit pas être faite à la lumière solaire.

Comme la magnésie, l'oxyde de manganèse peut être précipité à l'état de phosphate ammoniacal. Pour cela on ajoute un grand excès de phosphate de soude à la solution de manganèse, qui peut renfermer des sels ammoniacaux; on redissout le précipité dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et on le reprécipite par l'ammoniaque, à l'ébullition. Il se forme un précipité semi-gélatineux qui devient peu à peu cristallin et se dépose en lamelles brillantes, d'un rose pâle. Ce phosphate ammoniaco-manganeux est presque insoluble dans l'eau bouillante et dans les sels ammoniacaux. Séché, il est à peu près blanc ; s'il ne l'était pas, il faudrait le redissoudre et le reprécipiter en ajoutant de nouveau du phosphate de soude. Par la calcination, il se transforme en pyrophosphate de manganèse que l'on pèse.

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES FERS ET LES MINERAIS DE FER, PAR M. EGGERTZ

On traite 3 grammes de fer ou d'acier réduit en poudre et passé au tamis de soie par 45 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1,2 de densité. Après une demi-heure d'ébullition, tout le carbone s'est dégagé à l'état

d'hydrocarbure, sans qu'il se forme de matières ulmiques qui gênent quelquefois dans l'analyse. On ajoute alors, après refroidissement à 40°, 6 centimètres cubes d'acide azotique de 1,2 de densité. On évapore à sec pour séparer la silice et on reprend le résidu sec par de l'eau de chlore, et l'on fait bouillir avec 50 centimètres cubes d'eau, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus trace de poudre rouge. On précipite alors le fer et l'alumine par l'addition d'acétate de soude et par un quart d'heure d'ébullition; l'acétate basique de fer n'entraîne que des traces de manganèse que l'on peut séparer en répétant le même traitement.

On traite ensuite la solution manganique par quelques gouttes de brome en chauffant à 50°; tout le manganèse passe ainsi à l'état de peroxyde qui se dépose à l'état hydraté et qui, séché à 100°, renferme 59,21 % de manganèse ($2MnO^2 + H^2O$). Ce même précipité, calciné jusqu'à ce que le poids reste constant, se transforme en Mn^3O^4($Mn = 72,05$ %). La présence du cobalt se reconnaît aisément dans ce précipité.

Pour le traitement des minerais, on en fond 1 gramme avec du carbonate alcalin, on traite la masse par l'acide chlorhydrique et l'on achève comme ci-dessus, en ayant soin de peroxyder le fer par quelques gouttes d'acide azotique.

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES FERS, FONTES ET ACIERS (PROCÉDÉ BOUSSINGAULT)

Pour doser le manganèse dans un fer carburé qui en contient quelques centièmes, le procédé basé sur la séparation du fer par l'acétate de soude convient parfaitement.

De la fonte, par exemple, est attaquée par l'acide chlorhydrique, en faisant intervenir soit l'acide nitrique, soit le chlorate de potasse pour porter le fer au maximum d'oxydation et pour brûler le carbone. Après avoir évaporé à sec, afin de rendre la silice insoluble, on redissout par l'acide chlorhydrique. La dissolution acide est étendue avec beaucoup d'eau. Si la fonte sur laquelle on opère pesait 3 grammes, il faudrait ajouter 2 ou 3 litres d'eau La dissolution ainsi diluée est introduite dans un ballon et saturée aussi exactement que possible par le carbonate de soude. On la fait bouillir et l'on y projette de l'acétate de soude en morceaux, ou l'on y verse une solution saturée de ce sel. On entretient l'ébullition durant quinze à vingt minutes, puis on filtre la liqueur encore très chaude, qui doit être alors entièrement décolorée. Lorsque la liqueur filtrée est refroidie, on y ajoute soit de l'hypochlorite de soude mélangé à volume égal d'une solution de bicarbonate de soude; soit une solution aqueuse de brome. Le vase qui contient la dissolution est recouvert avec une plaque de verre. L'un ou l'autre de ces réactifs détermine bientôt un précipité de bioxyde de manganèse. Quelques heures après la formation du dépôt, le bioxyde est reçu sur un filtre. Après l'avoir lavé et séché, on le calcine au rouge cerise vif, pour le peser à l'état d'oxyde salin.

L'avantage de faire réagir l'acétate de soude dans la dissolution du fer saturée, étendue d'un grand volume d'eau, est de se dispenser de laver le

précipité de fer resté sur le filtre, précipité d'une consistance telle que le lavage devient très difficile. Il ne reste en effet, avec le mélange d'hydrate et d'acétate basique de fer, qu'une quantité de manganèse assez faible pour être négligée.

Le procédé que je viens de décrire a été appliqué par M. Eggertz même au dosage du manganèse dans des fers qui ne renferment que de faibles proportions. On obtient, en effet, d'assez bons résultats, en prenant la précaution de mesurer les réactifs employés. Pour précipiter le manganèse à l'état de bioxyde, après la séparation du fer par l'acétate de soude, M. Eggertz emploie la solution aqueuse de brome. Après des expériences comparatives, on a trouvé dans mon laboratoire qu'il est préférable d'opérer la précipitation du manganèse par l'hypochlorite de soude. On procède ainsi :

1 gramme de métal est dissous dans un ballon d'essayeur par 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après la dissolution, on verse 4 centimètres cubes d'acide nitrique pour oxyder le fer et le carbone; on transvase dans une capsule en porcelaine et l'on évapore à siccité pour rendre la silice insoluble; on reprend par 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique mêlé à 6 centimètres cubes d'eau. Dans la dissolution acide, on met de l'eau, on filtre pour séparer le résidu insoluble et on lave. L'eau ajoutée à la dissolution acide et l'eau de lavage ont un volume d'à peu près un litre. On sature alors exactement par le carbonate de soude, et l'on acidifie légèrement la dissolution neutre mise dans un ballon avec 2 centimètres cubes d'une dissolution saturée à froid d'acétate de soude, et l'on porte à l'ébullition qu'on entretient pendant un quart d'heure. On filtre bouillant sur un grand filtre, on lave le précipité ferrique avec de l'eau chaude contenant $\frac{1}{100}$ d'acétate de soude.

La liqueur filtrée reçoit 30 centimètres cubes d'une solution saturée de carbonate de soude, et 20 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite de soude. On couvre le vase et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Le bioxyde de manganèse recueilli sur un filtre est lavé avec de l'eau contenant $\frac{1}{100}$ d'acide nitrique exempt de toute trace d'acide chlorhydrique. Le bioxyde desséché, on le calcine au rouge et l'on pèse l'oxyde salin dosant le manganèse.

100 d'oxyde salin Mn^3O^4 représentent 72,05 de manganèse métallique. Durant le refroidissement de Mn^3O^4, il peut y avoir, assure-t-on, absorption d'un peu d'oxygène; s'il en est ainsi, il en résulterait une certaine incertitude dans le poids du manganèse calculé d'après l'oxyde salin obtenu par la calcination du bioxyde. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, Ebelmen a conseillé de doser constamment le manganèse à l'état de protoxyde MnO, en réduisant les oxydes supérieurs fournis par l'analyse, en les chauffant au rouge dans un courant de gaz hydrogène. L'opération est d'une exécution facile; toutefois la réduction doit avoir lieu au rouge blanc; autrement le protoxyde, après le refroidissement, absorbe sensiblement de l'oxygène lorsqu'il est exposé à l'air.

100 parties de MnO équivalent à 77,46 de manganèse métallique. Je crois devoir ajouter que les quantités d'oxyde salin que fournit généralement le dosage du manganèse dans un fer carburé, et à plus forte raison dans le fer

en barre, sont assez faibles pour que le refroidissement de la matière calcinée soit rapide. L'oxygène absorbé est à peine sensible à la balance, et par conséquent, dans ce cas, on peut se dispenser de réduire l'oxyde salin dont le poids donne avec une exactitude suffisante celui du métal répondant à la composition théorique Mn^3O^4.

Dosage de très petites quantités de manganèse dans les fers carburés. — Un sel de protoxyde de manganèse chauffé avec de l'acide nitrique et additionnée d'oxyde puce de plomb donne lieu à une coloration pourpre très intense. Cette réaction, signalée par Rose, permet de déceler les quantités les plus infimes de manganèse [1]. Dans le cas des fers carburés on obtient encore une coloration très appréciable quand le manganèse existe en proportion inférieure à $\frac{1}{10000}$.

M. Leclerc a appliqué cette réaction au dosage du manganèse dans les sols et les cendres. Il employait une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure titrée par du permanganate de potasse, pour décolorer le composé rose formé. Le manganèse était proportionnel à la liqueur réductrice employée [2].

On a essayé ce procédé en le modifiant notablement pour doser le manganèse dans le fer en barre, dans l'acier et la fonte. On a éprouvé d'abord quelques difficultés pour titrer la liqueur réductrice. Le permanganate employé en premier lieu n'a pas donné de bons résultats. En effet, de l'oxyde de manganèse fourni par une quantité déterminée de permanganate, ramené à l'état de combinaison rose par l'oxyde puce, était décoloré par un volume moindre de liqueur réductrice que le permanganate lui-même; c'est-à-dire que le manganèse à l'état de combinaison rose produite par l'oxyde puce a un pouvoir oxydant plus faible que lorsqu'il est à l'état de permanganate de potasse; ce qui tend à confirmer cette opinion de Rose, que la belle teinte prise par la dissolution d'un sel de manganèse traité par l'oxyde puce n'est pas due à l'acide permanganique, mais à un sesquioxyde. On s'est alors décidé à prendre pour type une dissolution titrée de sulfate de manganèse qu'on ramène à l'état de combinaison rose, en suivant exactement le procédé employé pour le métal dans lequel on doit doser le manganèse.

Préparation de la liqueur titrée de manganèse. — Un ferro-manganèse, alliage que l'industrie fabrique aujourd'hui, contenant 63,3 % de manganèse, a été pris pour type. On en dissout 0gr,158, contenant 0gr,100 de manganèse dans 20 centimètres cubes d'acide sulfurique ou $\frac{1}{6}$, et l'on étend à 500 centimètres cubes; 5 centimètres cubes de cette dissolution correspondant à 0gr,001 de manganèse métallique.

Pour doser le manganèse dans un fer carburé qui en contient au maximum 2 à 3 %, on traite 1 gramme de ce fer dans une capsule en porcelaine, d'environ 200 centimètres cubes de capacité, par 25 centimètres cubes d'acide nitrique pur à 1,2 de densité et 15 centimètres cubes d'eau. On dissout à l'ébullition, en maintenant pendant au moins cinq minutes. Après la dissolution complète, 8 grammes d'oxyde puce sont ajoutés à la dissolution :

1. Rose, *Traité d'analyse*, p. 70.
2. *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1209.

la première moitié par petites portions, en maintenant l'ébullition, le reste en une fois, après avoir retiré le feu. On agite bien et l'on transvase, après addition d'eau bouillante, dans une éprouvette graduée à 100 centimètres cubes. On lave avec de l'eau bouillante et l'on complète avec la même eau le volume de 100 centimètres cubes. Après avoir agité, on abandonne au repos. Quand la liqueur rose est éclaircie, par suite du dépôt de l'oxyde puce, on en prend 50 centimètres cubes avec une pipette graduée et on les fait tomber dans un verre à pied. On ajoute immédiatement une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, contenue dans une burette de Gay-Lussac, que l'on fait tomber goutte à goutte, en remuant jusqu'à décoloration de la liqueur.

La dissolution de nitrate mercureux est préparée, par tâtonnement, de manière que 1 milligramme de manganèse exige pour sa décoloration 15 à 20 divisions de la burette. On approche du degré de concentration convenable en dissolvant 0gr,45 à 0,50 de nitrate de protoxyde de mercure dans 100 centimètres cubes d'eau. Cette liqueur, qui ne s'altère pas sensiblement, est titrée par 5 centimètres cubes de la liqueur type équivalent à 0gr,001 de manganèse. On n'a qu'à substituer à la dissolution de fer ces 5 centimètres cubes et à opérer comme précédemment. La quantité de manganèse est proportionnelle au nombre de divisions de la burette qu'il a fallu pour arriver à la décoloration.

La présence du fer n'a aucune influence défavorable sur le dosage. L'expérience suivante le démontre clairement, 5 centimètres cubes de liqueur titrée de manganèse, équivalent à 0gr,001 de métal, ont été traités par l'acide nitrique et l'oxyde puce, comme il est dit plus haut. La liqueur rose obtenue a été décolorée par 17 divisions de la burette; une même quantité de la liqueur de manganèse a été additionnée de 4 grammes de sulfate de fer pur et traitée de la même manière; il a fallu également 17 divisions de la solution de nitrate de mercure pour arriver à la décoloration.

Cette méthode ne permet de doser que de très minimes proportions de manganèse. En effet, s'il est démontré qu'on peut déterminer des quantités ne dépassant pas 0,003 de ce métal, il a été reconnu qu'au delà on n'obtient plus de résultats certains.

Les dosages suivants, effectués sur des liqueurs de composition connue, dans lesquelles, pour se placer dans les conditions d'une analyse de fer carburé, on avait ajouté 1 gramme de fer à l'état de sulfate, montrent dans quelles limites ce procédé empirique est applicable :

		Solution de nitrate de mercure.
0,0005	de manganèse décoloré par.	8 divisions.
0,0010	—	17 —
0,0020	—	34 —
0,0030	—	49 —
0,0040	—	58 —

On voit que jusqu'à 0gr,003 les quantités de dissolution réductrice sont

sensiblement proportionnelles au manganèse : mais passé ces $0^{gr},003$, il n'en est pas de même, et plus on dépasse ce chiffre, plus les divergences sont grandes.

EXEMPLES DE DOSAGES.

5 centimètres cubes de dissolution type contenant à l'état de sulfate $0^{gr},001$ de manganèse métal, ont été traités par le bioxyde de plomb. La liqueur rose résultant de la réaction a été décolorée par 17 divisions de la solution normale de nitrate de protoxyde de mercure.

$$17 \text{ divisions} = \text{manganèse } 0^{gr},001$$

I. 1 gramme de fer de Suède S, soumis au traitement de l'oxyde puce; la dissolution rose a exigé, pour être décolorée, 23 divisions de la solution normale de nitrate mercureux.

Le gramme de fer suédois contenait donc :

$$\text{Manganèse } \frac{23}{17} \times 0,001 = 0,00135.$$

II. 1 gramme d'un acier Krupp, traité par l'oxyde puce; la dissolution a été décolorée par 4 divisions de la solution normale de nitrate mercureux.

$$\text{Manganèse dans 1 gramme d'acier } \frac{4}{17} \times 0,001 = 0^{gr},00023.$$

Cette méthode d'approximation permet de doser le manganèse, dans les limites de quantités qu'on a indiquées; elle convient bien pour évaluer ce métal dans le fer en barre, dans l'acier, où il entre rarement pour une proportion supérieure à 0,003, en opérant sur un gramme de fer carburé.

Dans les spiegeleisen, la proportion de manganèse atteint fréquemment et dépasse même 0,05 ; on doit par conséquent, pour se placer dans les conditions où la méthode est applicable, n'agir que sur $0^{gr},05$ de matière, afin de n'avoir à doser que $0^{gr},002$ à 0,003 de manganèse, mais alors on comprend que pour rapporter le résultat du dosage à 1 gramme, l'erreur que l'on commet nécessairement dans l'opération est multipliée par 20. Ainsi, dans les dosages que l'on vient de donner comme exemple, 17 divisions de la solution normale de nitrate mercureux représentaient $0^{gr},001$ de manganèse métal. Une division en représentera donc $\frac{0,001}{17}$, à peu près $0^{gr},0006$.

Si l'on suppose que, pour décolorer, on ait ajouté en plus ou en moins 2 divisions de la dissolution normale de nitrate mercureux, on aura dosé, en plus ou en moins, $0^{gr},00012$ de manganèse; cette erreur étant multipliée par 20, s'élèvera à $0^{gr},0024$ pour 1 gramme de fonte.

On a fait deux dosages de manganèse par le bioxyde de plomb, sur une fonte blanche et sur une fonte grise, en opérant sur $0^{gr},1$. Les résultats sont rapportés à 1 gramme.

	Fonte blanche.	Fonte grise.
	—	—
I. Manganèse	$0^{gr},0214$	$0^{gr},0134$
II. —	0,0235	0,0121
Moyenne. . . .	$0^{gr},0224$	$0^{gr},0128$

On voit que la différence a été de $0^{gr},0022$ pour la fonte blanche; de $0^{gr},0013$ pour la fonte grise.

Comme contrôle de ces résultats, le manganèse a été dosé dans les mêmes fontes en le précipitant à l'état de bioxyde MnO^2 par un hypochlorite, après avoir séparé le fer de la dissolution par l'acétate de soude. On a opéré sur 1 gramme.

	Fonte blanche.	Fonte grise.
	—	—
Mn^3O^4 obtenu.	$0^{gr},0359$	$0^{gr},0231$
Manganèse.	0,0258	0,0166

Ainsi le procédé dans lequel intervient le bioxyde de plomb a donné de 3 à 4 milligrammes de manganèse de moins que le procédé généralement employé.

Néanmoins le dosage du manganèse par l'oxyde puce de plomb dans un fer carburé pourra être appliqué dans bien des circonstances, lorsqu'il n'est pas nécessaire d'atteindre une grande précision ; il est d'une exécution facile, rapide, et pour prononcer sur l'absence ou sur la présence du manganèse dans le fer ou dans l'acier, il n'y a certainement pas de réaction plus sûre que celle du bioxyde de plomb.

Essais de dosage de manganèse par la pile. — Lorsqu'on fait passer un courant à travers une dissolution contenant du fer et du manganèse, le manganèse est déposé à l'état de bioxyde sur le pôle positif, et avec certaines précautions, on parvient à le retirer en totalité ou tout au moins à en déceler les plus grandes quantités. Pour contrôler ce procédé, on a fait de nombreuses expériences ; j'en rapporterai quelques-unes.

I. Dans 50 centimètres cubes d'eau contenant 1 centimètre cube d'acide sulfurique monohydraté, on a dissous $2^{gr},15$ de sulfate de fer pur cristallisé et une quantité de sulfate de manganèse correspondant à $0^{gr},010$ de métal. L'électrode positive avait une surface simple de 24 centimètres carrés; l'électrode négative était de moitié plus petite. On a fait passer le courant produit par un élément Bunsen, à intensité assez faible. Tout aussitôt la lame positive a été recouverte d'une couche noire entourée de quelques nuages violets, dus probablement à un composé très oxygéné du manganèse. Au bout de quarante-huit heures on a arrêté le courant ; la lame lavée à l'eau et séchée retenait : bioxyde de manganèse $0^{gr},015$, équivalant à manganèse métallique 0,0096, c'est-à-dire très approximativement la quantité introduite. On a replacé la lame après l'avoir nettoyée et l'on a rétabli le courant ; aucun dépôt ne s'est plus manifesté,

même après plusieurs heures. On a alors ajouté une trace de sulfate de manganèse ; un dépôt s'est formé instantanément. Dans cette expérience, la totalité du manganèse avait donc été retirée en quarante-huit heures.

II. 1 gramme de fonte blanche de Ria a été dissous dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/6 et 5 centimètres cubes d'acide nitrique ; après la dissolution, on a évaporé dans le petit vase en verre de Bohême dans lequel on avait fait l'attaque, jusqu'à l'expulsion de l'acide nitrique ; on a repris par 5 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/6 et 50 centimètres cubes d'eau chaude. On fit alors fonctionner une pile de Daniell à intensité faible et assez constante.

Le dépôt s'est opéré lentement. Au bout de cinq jours on a retiré la lame positive ; on l'a lavée à l'eau et l'on a dissous le bioxyde de manganèse par de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique additionné d'acide oxalique. En replaçant la lame dans le courant, le dépôt a continué à s'opérer; cinq jours après, on a enlevé le bioxyde de manganèse par le même moyen; à partir de ce moment, aucun dépôt ne se produisait. Le manganèse retiré a été pesé à l'état d'oxyde salin. On a obtenu 0gr,0630

Par le permanganate de potasse on a constaté que cet oxyde contenait, sesquioxyde de fer. 0gr,0056

Oxyde salin de manganèse. 0gr,0574

équivalant à 0,0415 de manganèse métallique.

III. — 1 gramme de fer de Ria a été traité comme la fonte blanche ; la surface totale de l'électrode positive était de 27 centimètres carrés, cette électrode était tarée et l'on obtenait le bioxyde déposé par l'augmentation de poids. La lame était nettoyée avant d'être replacée dans le liquide.

L'expérience a commencé le 29 avril.

Le 2 mai, on a retiré bioxyde	0gr,0010	
4 —	0,0002	
9 —	0,0002	
Jusqu'au 13 mai, des quantités impondérables mais très visibles.		
A partir du 13 mai, aucune trace de bioxyde ne se dépose plus.		
Bioxyde recueilli.	0gr,0014	= Mn 0,000101
Par le procédé à l'oxyde de plomb on avait dosé dans ce fer, manganèse.. .		0,000103

On a renoncé à employer la pile pour les raisons suivantes :

1° Le temps nécessaire à un dosage est souvent très long.

2° Le procédé est extrêmement capricieux. Il arrive souvent, quand l'intensité

du courant diminue ou s'accroît, que le bioxyde déjà déposé se redissout, et il est très difficile d'arriver à une intensité constante; mais il est vraisemblable qu'en perfectionnant les moyens d'exécution on réussisse à doser par la pile le manganèse dans les fers carburés (Boussingault, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. V, p. 183).

MÉTHODE ELECTROLYTIQUE DE M. RICHE

Les nombreuses analyses que j'ai exécutées dans les recherches que je poursuis depuis plusieurs années sur les alliages, m'ont conduit à modifier et à simplifier le mode de dosage de plusieurs métaux, et c'est l'ensemble de ces perfectionnements qui fait l'objet du présent mémoire.

La méthode dont je fais usage repose sur l'emploi du courant électrique. Elle est simple, rapide et très pratique, car les opérations s'exécutent en quelques heures sans qu'on ait pour ainsi dire besoin de s'en occuper, si ce n'est pour les mettre en marche et pour les arrêter. Elle est économique, parce qu'elle n'exige qu'un ou deux éléments de pile de petites dimensions. Elle est d'une grande exactitude, souvent d'une rigueur absolue, comme l'établissent les nombreuses synthèses détaillées dans ce mémoire.

Cette méthode s'applique au manganèse, au plomb, au cuivre, au nickel et au zinc. Le cuivre et le nickel se dosent déjà par la pile dans quelques laboratoires, mais j'ai modifié la manière d'opérer.

Les piles dont je fais ordinairement usage sont la pile Bunsen et la pile Leclanché. On peut remplacer avec avantage la première par la pile Marié-Davy dont l'emploi est plus pratique : à deux éléments Bunsen on substitue trois éléments Marié-Davy.

L'appareil où se passe l'action décomposante sur la solution saline, se compose d'un creuset de platine; de la dimension usuellement employée dans les laboratoires et d'une lame de platine dans le cas du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel. Cette lame est taillée en tronc de cône ouvert aux deux extrémités, reproduisant sensiblement la forme du creuset dans lequel elle doit être suspendue sans le toucher; elle constitue le pôle négatif et le creuset le pôle positif. Ce cône porte deux ou trois ouvertures longitudinales de petites dimensions; par ce moyen, le liquide reste homogène et le courant passe régulièrement. L'écartement entre le cône et le creuset est de 2 à 4 millimètres.

Dans le cas du manganèse le cône est remplacé par un fil de platine contourné en spirale.

Le cône ou fil de platine est suspendu, sans le toucher, dans le creuset, au moyen d'un support qui se compose d'une tige de verre plein, verticale, assujettie dans un trépied en fonte de fer B. Sur ce montant isolant s'adaptent par le moyen de vis : 1° un anneau en laiton, dans lequel se place le creuset qui s'y trouve légèrement pressé au moyen d'une vis. Une petite ouverture, pratiquée à l'extrémité droite de la tige horizontale qui supporte le creuset, reçoit le fil de cuivre qui est lié au pôle charbon, et que l'on fixe au moyen d'une vis; 2° une tige en laiton, portant deux ouvertures dans lesquelles pénètre

une vis : l'une permet de suspendre le cône de platine dans le creuset, l'autre reçoit le fil de cuivre qui communique au pôle zinc. Afin de maintenir toujours les contacts aussi parfaits que possible, le laiton est platiné ou doré. Pour empêcher les projections de liquide, on recouvre le creuset de deux demi-disques provenant d'un verre de montre coupé en deux parties. Quand on opère à chaud, le creuset est placé dans une capsule pleine d'eau disposée sur un fourneau ou sur un bec de gaz.

Tout autre appareil en verre ou en porcelaine dans lequel seraient les deux lames de platine communiquant avec les pôles de la pile, pourrait remplacer celui-là.

Dans certains cas où j'avais besoin d'une action rapide, le pôle positif se composait, outre ce treillage en platine qui est à l'extérieur du pôle négatif, d'une spirale de platine intérieure au pôle négatif.

Si l'on expose à l'action de un ou de deux éléments Bunsen une solution de sulfate, de nitrate ou de chlorure de manganèse, il se forme au pôle positif du bioxyde de ce métal, qui se détache et flotte ou qui se dépose. De temps à autre on soulève les verres pendant les premiers temps de passage du courant, et l'on injecte de l'eau avec une pissette pour détacher les gouttelettes liquides entraînées sur le verre par les bulles de gaz. Si l'on avait un appareil un peu profond ou qu'on voulût préparer du bioxyde de manganèse, on emploierait trois éléments pour avoir une séparation rapide.

Lorsque la liqueur ne renferme qu'une petite quantité de manganèse, on ne fera usage que d'un seul élément.

Quand on a constaté par l'essai de quelques gouttes de liqueur, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qu'elle ne contient plus de manganèse on laisse passer le courant pendant une demi-heure encore pour être bien certain que tout l'oxyde est précipité, on décante la liqueur sur un filtre sans chercher à y faire tomber l'oxyde et on lave avec soin le creuset, la spirale et le filtre.

On place le filtre et la spirale dans le creuset, que l'on sèche et que l'on porte ensuite au rouge vif pour changer le bioxyde en oxyde salin. Il est nécessaire de recommencer l'opération jusqu'à ce que deux pesées consécutives accusent le même poids. Si l'on a pris la tare du creuset et de la spirale ensemble, et qu'on y ajoute le poids de la cendre du filtre, on a les éléments pour calculer le poids du manganèse.

Lorsqu'on opère en liqueur sulfurique, la spirale négative reste intacte, et l'on n'a pas à calciner dans le creuset. C'est seulement dans une solution nitrique que du bioxyde se fixe sur la spirale. Ce fait est lié à la décomposition de l'acide nitrique ; sous l'influence du courant l'acide azotique est attaqué par l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, et se décompose en oxydes inférieurs, puis en ammoniaque. Cette action est rapide, car, après huit heures, une solution d'azotate de manganèse, additionnée de 7 centimètres cubes d'acide azotique, est devenue alcaline. Le dépôt adhérent sur le fil négatif se produit lorsque la liqueur s'affaiblit en acide et devient ammoniacale.

Cette précipitation sur le pôle négatif n'a pas d'inconvénient lorsqu'il s'agit de doser ce métal dans un de ses sels ou dans tout autre produit qui ne contient plus que du manganèse comme dans un bronze au manganèse où l'on

a déterminé le cuivre; il n'en est plus de même si l'on dose le manganèse en présence d'un sel de magnésie ou d'alumine, parce qu'il arriverait un instant où il n'existerait plus assez d'acide pour tenir ces bases en dissolution, et alors on aurait une surcharge de manganèse.

Dans ces cas il convient donc d'agir en liqueur sulfurique pour des recherches rigoureuses.

Voici quelques résultats obtenus avec une solution sulfurique de manganèse, dont 10 centimètres cubes représentaient 0gr,596 Mn^3O^4.

I. Avec 1 élément, en six heures:

2 centimètre cubes contenant 0gr,119 ont donné 0gr,119.

II. Avec 2 éléments, en cinq heures:

5 centimètre cubes contenant 0gr,298 ont donné 0gr,2985.

III. Avec 2 éléments, en sept heures:

10 centimètres cubes contenant 0gr,596 ont donné 0gr,596.

La température de l'eau avait oscillé entre 65 et 90 degrés. La solution saline avait été additionnée de 2 à 6 gouttes d'acide sulfurique.

IV. 5 centimètres cubes d'une solution d'azotate de manganèse, fournissant à la calcination 0gr,045 d'oxyde salin, ont été soumis au courant d'un élément. Après trois heures, la liqueur ne contenait plus de manganèse. La calcination a fourni 0gr,045 d'oxyde salin Mn^3O^4.

V. 10 centimètres cubes de la même solution ont fourni en quatre heures, 0gr,090 Mn^3O^4.

J'ai fait quelques expériences avec une pile Marié-Davy dont le zinc avait 14 centimètres de hauteur et 8 centimètres de diamètre.

VI. Liqueur nitrique fournissant à la calcination 0gr,080 de Mn^3O^4.

On a obtenu, après quatre heures, 0gr,080.

VII. 10 centimètres cubes d'une liqueur sulfurique ont donné, en sept heures, 0gr,600 d'oxyde salin et il ne restait pas dans le liquide filtré, comme dans les essais précédents, une quantité de manganèse égale à 0gr,5.

Nous verrons plus loin le moyen par lequel on s'en est assuré dans la liqueur soumise au courant et dans laquelle on n'avait plus de précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On opère généralement à chaud pour diminuer la durée de l'opération, mais elle est tout aussi exacte à la température ordinaire.

VIII. On a exposé le soir, à l'action de deux éléments Bunsen, une solution devant fournir 0gr,344 Mn^3O^4. La pesée a donné ce nombre.

IX. Dans les mêmes conditions on a déposé 0gr,702 d'oxyde à 0,0005 près.

On arrive, par cette méthode, à doser des proportions extrêmement minimes de manganèse. La meilleure manière d'opérer consiste à réduire la liqueur à un faible volume et à soumettre à chaud, dans un petit creuset, à l'action de un élément Bunsen, Marié-Davy ou Leclanché, après l'avoir acidulée avec 1 à 4 gouttes d'acide sulfurique. Si la solution contient 0gr,0005 Mn^3O^4, le dépôt est très net et il apparaît encore avec 0gr,0002, ou même 0gr,0001.

On décèle des quantités plus faibles en soumettant le liquide à 2 éléments Bunsen, à la température ordinaire, dans un verre ou dans une capsule de porcelaine où arrivent deux fils de platine formant les pôles de la pile. On a préparé une liqueur dont chaque centimètre cube fournit par calcination :

0gr,00 0013 Mn^3O^4.

Un centimètre cube de cette solution, acidulée par 2 gouttes d'acide sulfurique étendu de quelques centimètres cubes d'eau prend une teinte rose très nette. La coloration est encore manifeste avec

0gr,0000026 Mn^3O^4

et elle est perceptible avec

0gr,0000013 Mn^3O^4

qui représente moins de un millionième de gramme du métal.

Ces dernières proportions, fondues avec du carbonate de soude, ne donnent pas une teinte appréciable à la masse refroidie.

C'est par l'emploi comparé de pareilles liqueurs titrées contenant des quantités très faibles de manganèse qu'il m'est possible d'affirmer, dans les essais ci-dessus relatés, qu'ils étaient exacts à 0gr,0005 d'oxyde Mn^3O^4.

MANGANÈSE EN PRÉSENCE DE DIVERS MÉTAUX.

Ce métal se dose aussi exactement par la pile en présence du cuivre, du nickel et du zinc. On trouvera des détails sur ces points dans les chapitres où l'on traite de ces métaux.

La précipitation se fait sans difficulté dans une liqueur qui renferme des sels alcalins, alcalino-terreux, terreux.

X. On a pris 0gr,200 de sulfate d'alumine et de sulfate de manganèse produisant 0gr,247 Mn^3O^4, acidulé par quelque gouttes d'acide sulfurique. On a obtenu, par l'action de deux éléments, 0gr,246 d'oxyde Mn^3O^4, et la liqueur n'en renfermait pas un milligramme.

XI. Même résultat avec 0gr,208 de sulfate de magnésie.

XII. 0gr,006 d'alumine, à l'état d'azotate, ont été mélangés avec 5 centimètres cubes d'une solution d'azotate de manganèse donnant à la calcination 0gr,0005

d'oxyde. Le creuset était recouvert, après l'action d'un élément, d'un enduit irisé d'oxyde Mn^3O^4, et le liquide décanté ne s'est pas coloré, par fusion, avec NaO,CO^2.

XIII. On a obtenu des résultats aussi concluants avec les mêmes doses de manganèse en présence des sels de potasse, d'ammoniaque, de zinc et de nickel.

XIV. On a ajouté à une solution titrée, représentant 0gr,00005 Mn^3O^4, quelques gouttes de sels de soude, d'ammoniaque, de chaux, de magnésie, et 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique : la coloration s'est montrée comme si le sel de manganèse était pur.

Si, dans l'essai du manganèse, en présence de l'alumine, de magnésie, etc., on avait, par défaut d'acidité, entraîné une petite quantité de ces bases dans le dépôt d'oxyde de manganèse, on n'aurait qu'à redissoudre celui-ci par quelques gouttes d'acide sulfurique en excès et à soumettre à la pile de nouveau. Comme cette deuxième liqueur ne renferme qu'une très faible quantité du sel étranger, l'oxyde de manganèse se précipite à l'état de pureté.

Lorsque la proportion d'oxyde de manganèse précipité est faible, cet oxyde se dépose adhérent sur le creuset, sous forme d'un enduit brun irisé.

Manganèse et fer. — Le manganèse ne se sépare pas par la pile en présence du fer en excès. J'ai fait dans cette voie, un très grand nombre de tentatives qui sont restées infructueuses. Je poursuis cette étude en ajoutant à la liqueur divers sels, des acétates notamment, car la séparation facile du manganèse dans les fontes, les aciers et les fers serait très importante à réaliser.

XV. Soit une liqueur contenant :

0gr,500 Fe et 0gr,354 Mn^3O^4.

On observe au pôle positif un dépôt brun vers la surface du liquide et au pôle négatif une matière noire cristalline ; l'un et l'autre sont en très petite quantité. Dès que le courant cesse, les deux dépôts se redissolvent avec une extrême rapidité. Voici la théorie de ce phénomène : La matière brune qui se forme sur le creuset à la surface du bain est du bioxyde de manganèse. La substance cristalline du pôle négatif est du fer. Dès que le courant cesse, le fer se dissout dans l'acide, et il en résulte du sulfate de protoxyde de fer qui, réduisant le bioxyde de manganèse, le ramène à l'état de sel de protoxyde. Il se passe donc, dans ces circonstances, une action identique à celle qui se produit dans l'affinage du verre lorsqu'on y ajoute du bioxyde de manganèse pour peroxyder le silicate de protoxyde de fer.

Ce phénomène n'a lieu d'une manière complète que si, comme dans l'exemple précédent, le fer est prédominant sur le manganèse. Lorsque ces deux métaux sont environ à poids égaux, ou, à plus forte raison, si le manganèse est en excès, le bioxyde se dépose et le dosage peut être voisin de l'exactitude par suite d'une compensation : il reste un peu de manganèse dans la liqueur et le

bioxyde précipité entraîne un peu de fer. Je ne citerai qu'un exemple, qui montre qu'on arrive par ce moyen à déceler de très petites quantités de manganèse.

XVI. On a soumis à la pile :

1 centimètre cube d'une liqueur renfermant			$0^{gr},0004$ Mn^3O^4
1 centimètre cube	—	—	$0^{gr},0005$ Fe

Le bioxyde s'est précipité et il pesait environ $0^{mgr},5$.

Dans le cas où le fer et le manganèse sont associés dans uue matière, le mieux est de précipiter le fer, après sa peroxydation par le carbonate de baryte.

XVII. On a pris :

$0^{gr},200$ de fer en solution azotique ;
$0^{gr},0004$ Mn^3O^4 à l'état d'azotate dans une liqueur filtrée.

On a précipité le fer par le carbonate de baryte, filtré, débarrassé la liqueur de baryte par l'acide sulfurique, filtré de nouveau, évaporé la solution presque à sec et repris par de l'eau faiblement acidulée d'acide sulfurique ; puis on a soumis le liquide au courant de deux éléments ; la liqueur a pris une coloration rose très nette.

Un grand nombre d'essais exécutés en vue de rechercher et de doser le manganèse dans le sang, dans le lait et dans l'urine, par la méthode combinée du carbonate de baryte et de la pile, m'ont donné d'excellents résultats qui sont publiés dans les Bulletins de l'Académie de médecine et dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* (juin 1878).

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LE FER, LA FONTE ET L'ACIER, PAR M. F. KESSLER

Lorsqu'on neutralise uue solution de chlorure ferrique par du carbonate de soude jusqu'à ce que le précipité persiste, et qu'on redissout celui-ci dans uue quantité aussi faible que possible d'acide chlorhydrique, on obtient une solution de chlorure ferrique contenant 14 fois son équivalent d'hydrate ferrique. Cette solution n'est pas précipitée par l'ébullition. Pour en précipiter tout le fer par de l'acétate de soude, il ne faudra qu'une quantité de ce sel équivalente à la quantité de fer dissous à l'état de chlorure, soit 3 molécules par 15 atomes de fer total. Ainsi 1 gramme d'acétate suffira pour précipiter $1^{gr},1$ de fer dissous dans 500 centimètres cubes de liquide, même si l'on ajoute 1 gramme d'acide acétique pour empêcher la précipitation des autres acétates. Dans ces conditions, il n'y a qu'une quantité insignifiante de manganèse précipitée.

Avant d'avoir suivi cette méthode l'auteur décomposait la solution neutralisée de chlorure ferrique par du sulfate de soude. 1 gramme de ce dernier suffit pour séparer $1^{gr},1$ de fer. Pour éviter le lavage du précipité, on étend la liqueur à 500 centimètres cubes, et l'on opère sur 250 centimètres cubes de liqueur filtrée pour précipiter le manganèse.

Cette précipitation se fait en versant la solution, par 50 centimètres cubes, toutes les demi-heures, dans une dissolution de 10 grammes d'acétate de soude, additionnée de 50 centimètres cubes d'eau de brome; vers la fin on ajoute encore 50 centimètres cubes de cette dernière. Le manganèse se précipite à l'état de peroxyde, dont une partie s'attache sur les parois du vase; on réduit celle-ci, ainsi que la petite quantité de permanganate formée, et on répète l'opération. Après avoir chassé par l'ébullition l'excès de brome, on filtre, on lave le précipité avec une solution faible d'acétate de soude. Le peroxyde est ensuite réduit par une quantité connue de trichlorure d'antimoine additionné d'acide chlorhydrique, et la solution est titrée par une solution de permanganate de potasse au dixième.

PROCÉDÉ COLORIMÉTRIQUE DE M. P. PICHARD

On pèse 0gr,1 de minerai, de fonte ou d'acier préalablement porphyrisé; on calcine au rouge vif dans un petit creuset de porcelaine ou de platine, de manière à opérer un grillage et une oxydation.

Après refroidissement, on mélange intimement avec 2 ou 3 décigrammes de carbonate de soude desséché. On calcine de nouveau à une haute température. Dans le creuset refroidi, on verse 5 centimètres cubes d'acide azotique concentré; on y ajoute une goutte d'acide azotique fumant : la dissolution du fer et du manganèse s'opère en quelques heures. On peut l'activer en mettant le creuset dans un endroit chaud. Quand les parois du creuset sont dégagées, on verse le contenu dans un tube fermé par un bout de 20 centimètres de longueur, de 15 à 18 millimètres de diamètre; on lave le creuset avec un peu d'eau bouillante. On chauffe sur une lampe à alcool le tube en l'inclinant, jusqu'à l'ébullition, pour dissoudre entièrement l'oxyde de manganèse; on ajoute alors 10 centimètres cubes d'eau distillée. Dans le tube, on introduit $\frac{1}{2}$ gramme au moins d'oxyde puce de plomb. On chauffe de nouveau sur la lampe à alcool, et l'on maintient l'ébullition pendant deux ou trois minutes. On laisse déposer l'excès d'oxyde puce; on décante le liquide surnageant dans une éprouvette graduée de 500 centimètres cubes. Pour laver l'oxyde puce, on ajoute 1 centimètre cube d'acide azotique et 5 centimètres cubes d'eau distillée; si cela ne suffit pas pour donner une liqueur à peu près incolore, on lave une deuxième fois en portant à l'ébullition, et l'on réunit les liqueurs de lavage à la première; on agite le liquide dans l'éprouvette, pour qu'il prenne une teinte uniforme.

Cela fait, on prépare une solution type de manganèse, en traitant de la même manière un poids de 7 milligrammes d'oxyde rouge de ce métal, ce qui correspond à 5 milligrammes de manganèse.

On verse la liqueur rouge de permanganate de soude dans une éprouvette de verre graduée, de 500 centimètres cubes, de même calibre que la première. On étend d'eau distillée jusqu'à ce que la teinte soit égale à celle de l'autre liqueur (pour bien apprécier les différences des teintes, on place les éprouvettes à côté l'une de l'autre, devant un fond blanc); on lit les nombres de

division correspondant aux volumes des deux liqueurs, et, par une proportion, on établit la quantité de manganèse cherchée :

$$\frac{x}{5} = \frac{V}{V_t} \qquad x = \frac{5V}{V_t}.$$

x étant la quantité inconnue de manganèse, V le volume qui y correspond, Vt le volume de liqueur type correspondant à 5 milligrammes de manganèse; on obtient ainsi en centièmes la proportion de manganèse.

Pour la plupart des minerais de fer manganésifère, où la proportion de manganèse ne dépasse guère 5 %, et pour les fontes et aciers, où elle s'élève rarement à 5 %, on pourra se dispenser du calcul. On étendra immédiatement la liqueur type à 500 centimètres cubes (la teinte de cette liqueur est encore très marquée); puis on diluera la liqueur à essayer, jusqu'à ce qu'elle atteigne la nuance de la première; la lecture du volume de la deuxième liqueur donnera immédiatement la proportion de manganèse. 500 centimètres cubes de liqueur type correspondant à 5 milligrammes de manganèse, 1 centimètre cube correspond à 0gr,00001 ; soit pour une prise de 1 gramme de minerai à $\frac{1}{10000}$ du poids total. Si le volume est 275 centimètres cubes, la proportion du manganèse sera $\frac{275}{10000}$ ou 2,75 %.

Un œil exercé peut arriver facilement à discerner les teintes des liqueurs à ce degré de dilution, et l'on pourra obtenir ainsi le dosage du manganèse à $\frac{1}{10000}$ près. Dès le premier essai, on fera toujours la détermination avec une approximation de $\frac{1}{1000}$.

Si la proportion de manganèse, après un premier essai, est reconnue inférieure à $\frac{1}{1000}$, il sera bon de recommencer l'essai sur une prise de 3, 4 ou 5 décigrammes : on augmentera les quantités de carbonate de soude dans la même proportion; pour le reste, on opérera comme ci-dessus et l'on divisera le résultat final par 5, 4 ou 3.

La liqueur type peut se conserver plusieurs jours sans altération, dans un flacon bouché à l'émeri ; mais elle dépose après quelque temps, sur les parois, une couche brune de sesquioxyde de manganèse. Quand ce dépôt apparaît, il faut préparer à nouveau la liqueur type au moment de l'essai.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU MANGANÈSE DANS LES FERS ET LES MINERAIS PAR M. AUG. BRUNNER

Le procédé repose sur la transformation du manganèse en manganate de soude par la calcination à l'air de l'essai avec la soude et sur la comparaison de la solution verte du produit avec une solution préparée de même avec un échantillon type.

On pèse 0gr,1 d'un produit analogue à celui qui doit être essayé, mais ayant une teneur connue en manganèse, par exemple, du peroxyde de manganèse, si c'est un minerai de manganèse que l'on a à essayer, ou de la fonte en poudre, si l'on veut faire l'essai d'un fer. On introduit ce décigramme de produit type

dans un creuset de 30 centimètres cubes de capacité, on l'arrose de 2 centimètres cubes d'acide nitrique et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs nitreuses ; on chasse doucement l'excès d'acide et on calcine légèrement le résidu ; on l'arrose ensuite de 2 centimètres cubes de potasse concentrée, on chauffe le mélange, en évitant les projections, et on finit par calciner de nouveau. On reprend le résidu par 25 centimètres cubes d'eau et, quand la dissolution est opérée, on laisse déposer et on puise, avec une pipette, 5 centimètres cubes de la solution que l'on introduit dans un tube de verre divisé. C'est la solution type. On opère exactement de même avec le produit à analyser et l'on compare l'intensité de la coloration des deux solutions; si la coloration des deux solutions n'a pas la même intensité, on étend d'eau la solution la plus foncée jusqu'à ce que l'on ait atteint l'égalité ; la teneur en manganèse dans les deux essais est proportionnelle au nombre de centimètres cubes occupés pour les dissolutions amenées au même degré de coloration. Comme contrôle, on peut, après avoir comparé les solutions vertes du manganate, aciduler la solution avec des quantités égales d'acide sulfurique et comparer les solutions violettes du permanganate produit.

MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE DE M. OSMOND

Cette méthode, spécialement destinée aux matières premières et aux produits de la métallurgie du fer, est fondée sur la réaction suivante :

Quand, à une dissolution acide de chlorure manganeux, on ajoute du métaphosphate de sodium, il se produit un précipité blanc gélatineux soluble dans un excès de réactif; le liquide incolore, agité avec un peu de bioxyde de plomb, prend une coloration d'un rose violacé due à la formation de métaphosphate manganique.

L'intensité de cette coloration, mesurée sous l'unité d'épaisseur, est proportionnelle à la quantité de manganèse contenue dans l'unité de volume.

Dans les mêmes conditions, les sels de fer, les sels de métaux alcalins et terreux donnent une solution incolore. On peut donc éviter toute séparation dans la plupart des analyses usuelles.

On voit que cette méthode présente d'assez grandes analogies avec celle de Leclerc, qui, perfectionnée à Terrenoire, a été décrite par M. Deshayes [1] dans le bulletin de la Société, et qui transforme le manganèse, également par le bioxyde de plomb en acide permanganique.

Le métaphosphate manganique présente sur ce dernier l'avantage d'être plus stable et de pouvoir se filtrer au papier ; aussi le nouveau procédé me paraît-il être d'une application moins délicate et se prêter plus facilement dans les laboratoires d'usines à la conduite de nombreuses analyses. Comme exemple, je prendrai le dosage du manganèse dans un acier.

On attaque $0^{gr},250$ de métal en copeaux par une petite quantité d'acide chlorhydrique, pour éliminer le carbone combiné et transformer en chlorures le

1. *Bull. Soc. chim.* (1878), t. XXIX, p. 541.

fer et le manganèse. On chasse l'excès d'acide par évaporation vers 200° et le résidu sec est repris par 3 ou 4 centimètres d'acide azotique (densité $=1,20$); on ajoute (d'un seul coup, pour éviter la précipitation de métaphosphate ferrique qui, une fois précipité, se prend en masse et se redissout péniblement dans un excès de réactif) 30 centimètres cubes d'une solution au dixième de métaphosphate de sodium; enfin on agite à plusieurs reprises, avec du bioxyde de plomb, progressivement ajouté (2 ou 3 grammes en tout) jusqu'à ce que l'on sente une faible odeur de chlore; on étend alors à 50 centimètres cubes avec de l'eau dans une éprouvette jaugée et l'on jette sur un double filtre plié en quatre.

La liqueur filtrée rose est souvent un peu teintée de jaune, ce qui en rendrait la comparaison difficile; mais si l'action de l'oxyde puce n'a pas été prolongée outre mesure, cette coloration accidentelle, qui peut être attribuée à la formation de persels instables, s'atténue spontanément et tend à disparaître en peu d'heures.

Il reste à mesurer le pouvoir colorant de la solution rose obtenue. Parmi tous les moyens de comparaison que possède la colorimétrie et qui pourraient être employés, j'ai toujours donné la préférence à l'usage d'une série de types où des quantités connues de manganèse sont amenées à l'état de métaphosphate manganique. Les termes successifs correspondent aux teneurs p. 100 de 0,10 — 0,20 — 0,30 — .... — 0,80 — 0,90 — 1,20 — 1,40 — 1,60 — 1,80 et 2,00 de manganèse métal pour 0gr,250 de matière pesée et sous le volume de 50 centimètres cubes. On range les verres de Bohème bien calibrés et d'égal diamètre (soit 50 millimètres), qui contiennent les solutions types devant une glace dépolie exposée au nord; puis on amène l'essai à comparer, dans un verre identique à ceux des étalons, entre les deux termes voisins qui le comprennent, et on estime au juger le chiffre des centièmes p. 100.

Le métaphosphate manganiqne ne se conserve bien sans altération sensible que pendant une quinzaine de jours. On a donc l'ennui de refaire assez fréquemment les types; mais cette perte de temps est largement compensée par la rapidité des comparaisons, surtout dans les laboratoires qui font journellement de nombreux dosages.

L'erreur moyenne de lecture peut être évaluée à 1/50 pour un bon observateur, tandis que dans les méthodes grammétriques fondées sur la séparation préalable du fer, elle est souvent très grande pour les faibles teneurs et va en diminuant à mesure que la matière essayée devient plus riche en manganèse. Au point de vue de l'exactitude, la méthode colorimétrique n'est donc avantageuse que pour le dosage de petites quantités de manganèse, soit 4 °/₀ au plus; elle n'en a pas moins de nombreuses applications.

Tel que je l'ai décrit, c'est-à-dire en partant des chlorures qui, en présence de l'acide azotique et du bioxyde de plomb, mettent toujours un peu de chlore en liberté, mon procédé ne saurait se prêter, comme celui de Leclerc, à la décoloration volumétrique du métaphosphate manganique par un réducteur titré.

On pourrait y suppléer par un artifice que je crois peu connu et qui trouverait peut-être d'autres applications; le principe en paraît dû à Hinkler, qui a

imaginé de doser les uns par les autres les sels de cobalt et ceux de nickel, dont les solutions de couleurs complémentaires se décolorent physiquement quand on les mélange en proportion convenable [1]. Le métaphosphate manganique a précisément la même nuance que l'azotate de cobalt et se doserait aussi par une solution titrée d'azotate de nickel; cependant, en fait, le passage du rose au vert manque de netteté.

La méthode colorimétrique que je viens de proposer pour le dosage du manganèse pourrait encore recevoir certaines simplifications; on éviterait l'évaporation à sec des chlorures et la filtration de l'oxyde puce, en remplaçant ce dernier par l'ozone. On peut prendre une dissolution légèrement azotique de métaphosphate manganique dans un excès de métaphosphate de sodium, la diviser en deux parties, décolorer l'une par l'acide arsénieux, puis y faire passer un courant d'ozone: la coloration primitive se reproduit graduellement.

S'agit-il de doser le manganèse dans un acier, on réussit bien en attaquant 0gr,250 de métal par 3 centimètres cubes d'acide azotique (densité $=1,34$) et 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré [2], faisant un peu bouillir pour peroxyder le fer, ajoutant 30 centimètres cubes de métaphosphate de sodium au dixième, complétant à 50 centimètres cubes et faisant passer un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à ce que l'intensité de la coloration reste stationnaire.

Tel acier qui donnait 0,72 % de manganèse par la méthode ordinaire, a accusé 0,73 par l'ozone, la lecture étant faite sur la même échelle.

On savait déjà que l'ozone transformait les sels manganeux en solution acide, soit en bioxyde de manganèse, soit en sels manganiques, soit en acide permanganique, selon la proportion et la nature de l'acide libre; mais cette réaction n'avait pas été appliquée, du moins à ma connaissance, à l'analyse quantitative.

Il resterait à voir si l'emploi de l'ozone ne présenterait pas quelques difficultés pratiques. (Osmond, *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 66.)

1. D'après C.-D. Braun, *Zeitsch. für analyt. Chem.*, t. V, p. 423.
2. L'acide azotique seul dissoudrait le carbone combiné avec une coloration brune.

BIBLIOGRAPHIE

Nous n'avons commencé la bibliographie qu'à partir de 1774, c'est-à-dire de l'année de la publication du Mémoire de Scheele, fixant au bioxyde de manganèse le rôle d'un composé binaire formé par l'union d'un métal et d'oxygène. Nous n'avons pas tenu compte, en effet, des recherches antérieures de Pott, de Cronstedt et d'autres auteurs, qui étaient des études minéralogiques plutôt que chimiques. Nous avons cru devoir donner, comme nous l'avons déjà fait pour le chrome, deux bibliographies : l'une par ordre de date et l'autre par ordre alphabétique.

EXPLICATION DES PRINCIPALES ABRÉVIATIONS

Comptes rendus.	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences.
Ann. Chim..	Annales de Chimie (1re série) 1789-1815.
Ann. Chim. Phys. (2). . . .	Annales de Chimie et de Physique (2e série) 1816-1840.
— — (3). . . .	— — (3e série) 1841-1863.
— — (4). . . .	— — (4e série) 1864-1873.
— — (5). . . .	— — (5e série) 1874-1882.
— — (6). . . .	— — (6e série) 1882.
Bull. Soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
Pogg. Ann.	Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie.
Deutsch. Chem. Gesellsch. .	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
Ann. der Chem. und Pharm.	Annalen der Chemie und Pharmacie.
Zeitsch. Analyt. Chem. . . .	Zeitschrift für analytische Chemie.
Œsterreich. zeitsch..	Œsterreisehische Zeitschrift.
Sillim. Amer. Journ.	Silliman's American Journal.

1774

SCHEELE. De la manganèse et de ses propriétés. *Transactions de l'Académie des Sciences de Stockholm.*

1789

KLAPROTH. Observations minéralogiques sur le manganèse. Description d'une expérience pour obtenir ce métal par la voie humide. Extrait du *Journal de Crell de* 1789, et *Ann. Chim.*, t. VI, pp. 5, 15, et 31.

1791

LE CHEVALIER NAPION. — Analyse du manganèse rouge du Piémont. *Extrait des Mémoires de l'Académie des Sciences de Turin pour* 1788 et 1789, et *Ann. Chim.*, t. X, p. 148.

1792

PELLETIER. Suite du 4e Mémoire sur le phosphore, faisant suite aux expériences sur la combinaison du phosphore avec les substances métalliques.
(Le manganèse phosphoré se conserve à l'air sans s'effleurir ; il est plus fusible que le manganèse pur.) *Ann. Chim.*, t. XIII, pp. 138 et 139.

1797

FUCHS. Procédé pour obtenir le régule de manganèse du sulfate de manganèse. (Le manganèse s'unit très difficilement avec le plomb, imparfaitement avec l'antimoine.) *Extrait des Ann. de Chim de Crell depuis le 2e cahier jusques et y compris le 12e; année* 1792, *et Ann. Chim.*, t. XIX, pp. 359, 366, et 367.

1801

GAZERAN. Observations sur la constitution des aciers, et plus particulièrement sur l'acier obtenu directement des fontes de fer appelé acier naturel. (Utilité de l'alliage de manganèse avec le fer et le carbone dans les aciers naturels.) *Ann. Chim.*, t. XXXVI, p. 61 et 66.

1803

KLAPROTH. Suite de l'extrait du 3e volume des analyses de Klaproth. (Analyse du manganèse de Moravie.) *Ann. Chim.*, t. XLV, p. 3 et 26.

1813

BERZÉLIUS. Suite du mémoire sur les oxydes métalliques. (Degrés d'oxydation du manganèse.) *Journal de chimie de Schweigger*, t. VI, p. 284 ; et *Ann. Chim.*, t. LXXXVII, p. 113 et 149.

1815

HUMPHRY DAVY. — Suite des expériences et observations sur les couleurs dont se servaient les anciens dans la peinture. Mine singulière de manganèse trouvée dans le Derbyshire. *Ann. Chim.*, t. XCVI, p. 193 et 202.

1817

CHEVILLOT ET EDWARDS. — Mémoire sur le caméléon minéral. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. IV, p. 287, et t. VIII, p. 337.

1819

BERZÉLIUS. Analyse de quelques minéraux. (Phosphate de manganèse de Limoges.) *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XII, p. 34.

1822

P. BERTHIER. Examen comparatif de plusieurs minerais de manganèse. *Annales des mines*, t. VI, p. 291, et *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XX, p. 344.

HERSCHELL. Moyen de séparer le fer des autres métaux. (Moyen de le séparer du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XX, p. 304.

1827

J.-B. DUMAS. Sur le perchlorure de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XXXVI, p. 81.

H. ROSE. Sur le phosphite manganeux. *Pogg. Ann.*, t, IX, p. 33 et 224.

1831

Abich. Sur le manganate de baryte. *Pogg. Ann.*, t. XXIII, p. 388.

1832

P. Berthier. Analyse de quelques minerais de manganèse d'espèces variées. *Ann. Chim. Phys.* (2). t. LI, p. 79.

1834

Fromherz. Sur le manganate de potasse. *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 679.

1836

V. Regnault. Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à une haute température sur les métaux et sur les sulfures métalliques ; essai d'une nouvelle classification des métaux d'après leur degré d'oxydabilité. (Manganèse, sulfure de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LXII, p. 349 et 481.

H. Rose. Des combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres. (Sulfate de manganèse et ammoniaque.) *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LXII, p. 209.

1838

Apjohn et Kane. — Sur le sulfate de protoxyde de manganèse et d'alumine. *Pogg. Ann.*, t. XLIV, p. 471.

Gmelin et Rammelsberg. — Sur les manganocyanures. *Pogg. Ann.*, t. XLII, p. 117.

1842

E. Robert. Recherches géologiques et métallurgiques sur des minerais de fer hydroxydé, notamment du fer pisoolithique, et sur un gisement remarquable de deutoxyde de manganèse hydraté observé à Meudon. *Comptes rendus*, t. XIV, p. 584.

1843

Ebelmen. Note sur le dosage du manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. VIII, p. 508.

E. Robert. Recherches géologiques sur le minerai de fer pisolithique et sur le deutoxyde de manganèse hydraté observé à Meudon. *Comptes rendus*, t. XVI, p. 1154.

— Lettre sur la coloration des quartz du diluvium de la haute Normandie par le deutoxyde de manganèse hydraté. *Comptes rendus*, t. XVII, p. 1288.

1844

Balard. Notes sur quelques cyanures métalliques. *Comptes rendus*, t. XIX, p. 909.

Hailden et Fresenius. — Sur les manganocyanures. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIII, p. 152.

1846

Ch. Barreswil — Sur un nouveau mode de séparation du cobalt d'avec le manganèse. *Ann. Chim. phys.* (3), t. XVII, p. 53, et *Comptes rendus*, t. XXII. p. 421.

Béchamp. Sur la préparation de l'hypermanganate de potasse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t XVIII, p. 53, et *Comptes rendus*, t. XXII, p. 421.

A. Poumarède. — Mémoire sur un nouveau moyen de précipiter le fer, le manganèse et le nickel à l'état métallique de leurs dissolutions. *Comptes rendus*, t. XXII, p. 948.

1847

Wœlker. Sur les sulfures doubles de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 35, et *Ann. de Millon*, 1847, p. 86.

Ebelmen. Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. (Chromite de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXIII, p. 44.

1851

Alvaro Reynoso. — Oxydation du sesquioxyde de chrome par le permanganate de potasse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXIII, p. 324.

H. de Senarmont. — Expériences sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés. (Formation artificielle du carbonate de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXII, p. 152.

1853

H. Sainte-Claire Deville. — Nouvelle méthode générale d'analyse chimique. (Manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXVIII, p. 18.

A. Gorgeu. Sur la coloration des sels de protoxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 861.

Flajolot. Sur la séparation de quelques oxydes métalliques. (Séparation du manganèse du cobalt, du nickel et du zinc.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXIX, p. 468.

1854

Bunsen. Sur la séparation du chrome et de quelques autres métaux par voie galvanique. (Dosage du manganèse par la méthode volumétrique; électrolyse du chlorure de manganèse; manganèse métallique.) *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 619, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLI, p. 349, et p. 355.

Gibbs. Séparation de l'oxyde de manganèse des autres bases. *Journ. prakt. Chem.* t. LVII, p. 241. *Sillim. Amer. Journ.*, t. XIV, p. 204, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XL, p. 233.

Gorgeu. Sur la coloration des sels manganeux. Purification des sels manganeux. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLII, p. 70.

H. de Senarmont. — Remarques sur les propriétés optiques de quelques cristaux. (Détermination des suroxydes de plomb, de manganèse, de nickel et de cobalt.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLI, p. 349.

1855

Grœger. Sur le permanganate de potasse. *Journ. prakt. Chem.*, t. XCVI, p. 169.

W. Lotz. Recherches sur les tungstates. (Tungstate de manganèse.) *Ann. der Chem. und Pharm.* (n. s.), t. XV, p. 49, et *Ann. Chim. Phys.*, t. XLIII, p. 250.

1856

Carius. Sur le sesquioxyde de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 53.

H. Sainte Claire-Deville. — Mémoires sur la production des températures très élevées. (Préparation du manganèse métallique fondu.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLVI, p. 199.

P. Thénard. Conclusion d'un travail sur les oxydes et acides du manganèse, les manganates et les hypermanganates. *Comptes rendus*, t. XLII, p. 382.

1857

C. Brunner. Préparation et propriétés du manganèse. (Extrait.) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 630, et *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 264.

Fremy. Note sur le chrome cristallisé et sur ses alliages. *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 632.

A. Terreil. Note sur le dosage du manganèse, du nickel, du cobalt et du zinc. *Comptes rendus*, t. XLV, p. 652.

1858

Cloez et Guignet. — De l'emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation pour le dosage du soufre, de la poudre et en général des composés sulfurés. *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1110, et XLVII, p 710.

Crace Calvert et R. Johnson. — Sur les changements chimiques que subit la foote durant sa conversion en fer. Dosage du manganèse dans les fontes de fer. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LII, p. 475.

A. Gorgeu. Note sur la coloration des sels de manganèse et sur l'oxalate de manganèse. *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 629 et 929, et *Rép. de Chim. pure*, t. I, p. 168.

Émile Monier. — Détermination de quelques principes immédiats à l'aide de l'hypermanganate de potasse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LII, p. 288, et *Rép. de Chim. pure*, t. I, p. 497.

H. Rose. Sur les phosphates manganiques. *Pogg. Ann.*, t. CV, p. 289, et *Rép. Chim. pure*, t. I, p. 239 (1859).

Verdet. Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme. (Pouvoir rotatoire magnétique des sels de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LII. p. 153.

Wöhler. Sur le siliciure de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.* B, p. 106, et t. CVI (n. s., t. XXV), p. 54, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LIII, p. 359, et t. LIV, p. 90.

1859

J.-B. Dumas. Mémoire sur les équivalents des corps simples. (Équivalent du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LV, p. 150.

Fréd. Kuhlmann. — Sur les oxydes de fer et de manganèse et certains sulfates considérés comme moyen de transport de l'oxygène de l'air sur les matières combustibles. *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 257, p. 428, p. 968, et t. LII. p. 1169, année 1861.

Nolte, Analyse commerciale du peroxyde de manganèse. *Berg und Hüttenmann Zeitung*, 1859, n° 17, et *Rép. Chim. appliquée*, t. I, p. 448.

Pean de St.-Gilles. — Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse. *Ann. Chim.Phys.* (3), t. LV, p. 388.

Schneider. Sur l'équivalent du manganèse et sur un nouveau mode de production du sesquioxyde de manganèse. *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 619 ; et *Rép. Chim. pure*, t. II. p. 1.

Ch. Tennant Danlop. — Régénération du bioxyde de manganèse. *Rép. Chim. appliquée*, t. I, p. 55

1860

Aschoff. Sur le manganate de potasse. *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 217.

Boussingault. Sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. L, p. 890.

H. Sainte-Claire Deville et H. Debray. — Note sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse naturel. *Comptes rendus*, t. L, p. 868.

Gorgeu. Sur une combinaison de permanganate et de manganate de potasse. *Comptes rendus*, t. L, p. 610.

Hildenbrand. Analyse du manganèse carbonaté d'Oberneisen. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIV, p. 348 (n. s. t. XXXVIII) et *Rép. de Chim. pure*, t. III, p. 90.

E. Lessen. Dosage volumétrique du protoxyde de manganèse, *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 488, et *Rép. de chim. pure*, t. III, p. 139.

K. List. Sur le minerai de manganèse d'Olpe. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 321, et *Rép. de chim. pure*, t. II, p. 454.

Personne. Note sur la composition des acides du manganèse. *Comptes rendus*, t. LI, p. 215.

T. L. Pripson. Le manganèse ne forme avec l'oxygène qu'un acide, l'acide manganique. *Comptes rendus*, t. L, p. 694.

Rube. Sur la séparation du manganèse. *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIV, p. 246, n° 4, *et Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 119 (1865).

Schweitzer et Kenngott. — Sur le sulfate de protoxyde de manganèse et d'alumine. *Jahresber.*, année 1860, p. 789.

Struve. Sur le phosphure de manganèse. *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 321 et *Rép Chim. pure*, t. II, p. 313.

Vöhler et Michel. — Sur les alliages de manganèse et d'aluminium. *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CXV, p. 102.

Xylander. Combinaisons de l'azotate de protoxyde de manganèse avec le cyanure de mercure. *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXIX, p. 379.

1861

H. Debray. Mémoire sur la production d'un certain nombre de phosphates et d'arséniates cristallisés. (Phosphate de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LXI, p. 433.

— Sur la production de quelques oxydes cristallisés. *Comptes rendus*, t. LII, p. 985.

H. Sainte-Claire Deville. — Protoxyde de manganèse cristallisé. *Comptes rendus*, t. LIII, p. 199.

Des Cloizeaux. — Note sur les formes cristallines d'un oxyde de manganèse artificiel. *Comptes rendus*, t. LII, p. 1323.

Elliot et Storer. — Recherches sur les manganates. *Rép. de chim. appliquée*, t. III, p. 392.

Péan de Saint-Gilles. — Régénération de l'oxyde de manganèse. *Rép. chim. appliquée*, t. IV, p. 338.

Regnault. Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples. (Chaleur spécifique du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LXIII, p. 18.

1862

Gorgeu. Sur l'acide manganeux. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LXVI, p. 153.

Péan de Saint-Gilles. — Oxychlorure noir de manganèse. *Comptes rendus*, t. LV, p. 329.

1863

B. C. Brodie. Sur l'oxydation et la désoxydation effectuée par les peroxydes alcalins. (Action du permanganate de potasse sur le bioxyde de baryum.) *Journ. of the Chemical Society* (2e s.), t. I, p. 316, et *Ann. Chim. Phys.* (4), t. II, p. 461.

1864

Antony Guyard. — Du dosage direct du manganèse, de l'antimoine et de l'uranium par la méthode des volumes et de quelques composés de ces métaux. *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 89.

1865

Henry Howe. Minerais de manganèse de la Nouvelle-Écosse. *Chem. News*, t. XII, p. 232, n° 311, et *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 357, 1866.

Nicklès. Sur l'existence du bichlorure de manganèse et de ses congénères du brome et de l'iode. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 108.

Priéger. Alliages de manganèse. *Deutsche Industrie Zeitung*, t. CLXXXV, p. 184, et *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 408.

Rammelsberg. Composition et densité des minerais de manganèse. *Monatsberichte der Berliner Akad.*, 1865, p. 112, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 30.

J. Edmond Willm. — Recherches sur le thallium. (Dosage volumétrique du thallium par le permanganate de potasse.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. V, p. 83.

1866

Dittmar. Sur les oxydes de manganèse. *Journ. of the chemical Society* (2e s.), t. II, p. 294, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 28.

Gibbs. Recherches analytiques : séparation du manganèse d'avec le cobalt, le nickel et le zinc. *Sillim. Amer. Journ.* (2), t. XXXIX, p. 58, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 125.

Muller. Action du sulfure de carbone sur le manganate de potasse. *Pogg. Ann.*, t. CXXVII, p. 404.

L. Schad. Préparation du vert de Cassel. (Manganate de baryte.) *Bull. Soc. chim.*, t. V, p, 477

A. Terreil. Séparation du cobalt du nickel, et séparation du manganèse du nickel et du cobalt. *Comptes rendus*, t. LXII, p. 139 et *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 88.

1867

Eggertz. Dosage du manganèse dans les fers et les minerais de fer. *Schweitz Polyt. Zeitsch.*, année 1867, p. 154, et *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 239, année 1869.

Gibbs. Action de l'hypermanganate de potasse sur quelques métaux. *Chem. News*, n° 386, p. 204, et *Bull, Soc. chim.*, t. VII, p. 394.

Nicklès. Sur de nouvelles combinaisons manganiques. *Comptes rendus*, t. LXV, p. 107.

Swiontkowski. — Sur l'action du permanganate de potassium sur le peroxyde d'hydrogène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLI, p. 205, et *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 404.

Weldon. Sur la régénération perpétuelle de l'oxyde de manganèse employé à la préparation du chlore. *Séance de la Soc. Chim. de l'Association britannique pour l'avancement des sciences*, et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 166, année 1868.

1868

Berthelot. Recherches sur l'oxydation des principes organiques. (Sur l'emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XV, p. 372.

A. Descamps. Sur les cyanures doubles analogues aux ferro et aux ferricyanures. *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 443.

GIBBS. Recherches analytiques : dosage du manganèse à l'état de pyrophosphate. *Sillim. Amer. Journ.* (2e s.), t. XLIV, p. 207, et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 201.

SCHULTZ. Sulfate de manganèse. *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, p. 137.

SIDOT. Sur la préparation des sulfures de fer et de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 1257.

STŒDLER. Sur le permanganate de potasse. *Journ. prakt. Chem.*. t. CIII, p. 107.

1869

ANGSTRÖM. Longueurs d'onde des raies principales de Fraunhofer déterminées par M. Angström. (Longueurs d'onde des raies brillantes du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVIII, p. 252.

CLASSEN. Sur la précipitation et le dosage du manganèse par le sulfure d'ammonium. *Zeitschr. Analyt. Chem.*, t. VIII, p. 370, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 44, année 1870.

EATON ET FITTIG. — Sur les cyanures de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.* et *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 51.

HOPP-SEYLER. Sur l'acide permanganique hydraté. *Journ. prakt. Chem.*, t. CX, p. 303.

LUCK. Spectre d'absorption du perchlorure de manganèse. *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. VIII, p. 405, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 499, année 1870.

RENARD. De l'emploi du phosphate de soude pour l'élimination du manganèse dans l'analy volumétrique des minerais de zinc. *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 473.

1870

HOW. Sur la non-précipitation du manganèse par le sulfure d'ammonium en présence de quelques sels ammoniacaux organiques. *Chem. News*, t. XIX, p. 137, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 48.

MUCK. Formation du sulfure vert de manganèse par voie humide. *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. V, p. 580, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 136.

— Sur la précipitation du cobalt par l'hydrogène sulfuré et sa séparation du manganèse. *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. V, p. 626, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII. p. 334.

PATTINSON. Dosage du peroxyde de manganèse dans les minerais de manganèse. *Chem. News*, t. XXI, p. 267, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 347.

SPIEST. Action de l'acide sulfurique sur le permangaoate de potassium. *Journ. prakt. Chem.* (n. s.), t. I, p. 421, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 194.

VALENCIENNES. Note sur le cobalt, le manganèse et leurs alliages avec le cuivre. *Comptes rendus* t. LXX, p. 607.

WAGNER. Action de l'hydrogène sulfuré sur les combinaisons du manganèse. *Dingler's Polyt Journ.*, t. CXCV, p. 532, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 96.

1871

SWAN. Emploi du permanganate de potasse pour renforcer les épreuves photographiques au charbon. *Photographic News. Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 388, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 361.

1872

CLASSEN. Sur la séparation de l'oxyde ferrique et de l'alumine d'avec le manganèse. *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. XVIII, p. 175.

KAPPERS. Sur le chlorure de manganèse. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 582, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 223.

KESSLER. Dosage du manganèse dans le fer, la fonte et l'acier. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 605, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 224.

KRECKE. Sur les phénomènes de décomposition du chlorure de manganèse. *Journ. prakt. Chem.* (n. s.), t. V, p. 105, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 448.

LECLERC. Dosage du manganèse dans les sels et dans les végétaux. *Comptes rendus*, t. LXXV p. 1209, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 177, année 1873.

LOUGHLIN. Préparation du manganèse métallique. *Chem. News*, t. CXLV, p. 643, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 557.

LUCK. Sur l'essai du manganèse. *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. X, p. 310, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 184.

PICHARD. Dosage du manganèse dans les minerais de fer, les fontes et les aciers par un procédé colorimétrique. *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1821, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 253, année 1873.

HUGO TAMM. Métallurgie du manganèse et son essai métallurgique. *Chem. News*, t. XXVI, p. 111, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 552.

P. THENARD. Action de l'hypermanganate de potasse sur l'eau oxygénée au sein d'un mélange réfrigérant. *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 177.

THOMSEN. Les phénomènes de l'affinité d'après les multiples d'une constante commune. (Chaleur de formation des oxydes de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XXVII, p. 511.

1873

M. BERTHELOT. — Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. (Chaleur de formation des sels manganeux.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XXX, p. 202.

SCHRŒTTER. Faits relatifs à l'histoire des alliages de manganèse. *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCX, p. 355, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 232, année 1874.

TAMM. Sur le dosage du manganèse. *Chem. News*, t. XXVI, p. 37, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 121.

WELDON. Production du chlore et régénération du peroxyde de manganèse. *Comptes rendus de la Société d'encouragement* n° 1, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 283.

1874

BRUNNER. Dosage colorimétrique du manganèse dans les fers et les minerais. *Œsterreich. Zeitsch*, t. XXI, p. 341, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 278.

MAUMENÉ. Sur la composition du permanganate de potasse. *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 177.

PARRY. Dosage du manganèse dans la fonte miroitante. *Chem. News*, t. XXIX, p. 86, et *Bull. Soc chim.*, t. XXII, p. 68.

PIESS. Dosage du manganèse et du calcium dans les fontes. *Chem. News*, t. XXIX, p. 110, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 67.

TERREIL. Sur les alliages de manganèse. *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 289.

1875

BERTHELOT. Principes généraux de thermochimie. (Sels manganeux.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. IV, p. 203.

— Recherches thermiques sur le chlore et sur les agents d'oxydation et de réduction. (Permanganate de potasse.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. V, p. 318.

BOUSSINGAULT. Études sur la transformation du fer en acier par la cémentation. (Dosage du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. V, p. 184.

CRACE COLVERT ET R. JOHNSON. — Sur les changements chimiques que subit la fonte durant sa conversion en fer. (Dosage du manganèse dans les fontes de fer.) *Ann. Chim. Phys.* (5) t. LII, p. 475.

RAMMELSBERG. Sur le permanganate de potasse. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, p. 242.

TROOST ET HAUTEFEUILLE. — Sur les fontes manganésifères. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 909.

— Études calorimétriques sur les carbures de fer et de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 964.

— Études calorimétriques des siliciures de fer et de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 264.

— Sur un borure de manganèse et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer. *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1263, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 383.

1876

FREMY (E.). Sur un sulfate qui paraît contenir un nouvel oxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 475, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 263.

— Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1231, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 343.

GAUTHIER. The uses of ferro-manganèse. *Journ. of the Iron and Steel Institute*, p. 43.

KERN (S.). Sur la détermination du manganese dans les fontes. *Chem. News*, t. XXXIII, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 474.

TROOST ET HAUTEFEUILLE. — Recherches sur la dissolution des gaz dans le fer, l'acier, la fonte et le manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. VII, p. 155.

TROOST ET HAUTEFEUILLE. — Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. IX, p. 56.

PHIPSON. Sur la composition des peroxydes de manganèse natifs. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 434.

— Analyse du peroxyde de manganèse. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 9.

1877

CLASSEN. Sur le dosage du manganèse, du cobalt, du nickel et du zinc, et sur leur séparation du fer sous forme d'oxalates. *Deutsch. chem. Gesellsch.* t. X, p. 1315, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 409, année 1878.

DE CLERMONT ET GUIOT. — Sur le sulfure de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XII, p. 111.

GARCIA PARRENO. — Détermination du manganèse métallique par la voie volumétrique. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XI, p. 571.

GORGEU. Sur la capacité de saturation de l'acide manganeux. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 117, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 164.

LECLANCHÉ. Du rôle du peroxyde de manganèse dans les piles électriques; nouvelle pile au peroxyde de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. X, p. 420.

TERREIL. Des métaux qui accompagnent le fer. (Manganèse.) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 350.

WRIGTH ET LUFF. — Réduction des oxydes de manganèse. *Chem. News*, t. XXXIII, p. 504.

1878

BONG (G.). Sur un bleu au manganèse. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 199.

DESHAYES. Dosage du manganèse dans les fers, fontes et aciers; dans les spiegels, ferro-manganèse et minerais. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 541.

ÉTARD. Sulfates doubles de sesquioxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1399, et t. LXXXVII, p.602.

HAUNAY. Sur une nouvelle réaction du manganèse. *Chem. News*, t. XXXVI, p. 212, et *Bull. Soc. chim.*, t, XXX, p. 412.

JORDAN. Sur la fabrication des fontes de manganèse et sur la volatilité du manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1374, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 572.

LASPEYRE. Sur les phosphates manganiques. *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XV, p. 320.

RICHE (A.). Mémoire sur le dosage du manganèse, du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel, et sur l'analyse des alliages de ces métaux. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XIII, p. 508, et *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 222.

RILEY. Dosage du manganèse dans le spiegeleisen, ainsi que du manganèse et du fer dans les minerais de fer manganésifères. *Chem. News*, t. XXXV, p. 175, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 282.

RISLER. Sur quelques composés analogues au fer chromé. Manganite de calcium, de baryum, de strontium, de zinc et de plomb. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 111.

1879

BEILSTEIN ET JAVEIN. — Séparation directe du manganèse et du fer. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1528, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 604.

CARNOT. Sur un nouveau sulfate de mauganèse naturel (mallardite). *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 1268.

DITTE. Azotate de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XVIII, p. 320.

DONATH. Dosage volumétrique du chrome et du manganèse à côté de l'oxyde ferrique et de l'alumine. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 982, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVII, p. 92, année 1882.

ERLENMEYER ET HEINRICH. — Sur les phosphates de manganèse. *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXC, p. 189.

GORGEU. Sur la production artificielle du bioxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 796.

MOISSAN (H.). Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 180, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 149.

MORAWSKI ET STINGL. — Sur le permanganate de potassium et sur ses produits de décomposition dans les oxydations. *Journ. prakt. chem.*, t. XVIII, p. 78, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 626.

MORAWSKY ET STINGL. — Sur le dosage volumétrique du manganèse. *Journ. prakt. Chem.*, p. 96; *Journ. of chem. Soc.*, t. XXXVI, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 603.

ROSENTHAL. Sur la séparation du fer et du manganèse et sur un nouveau mode de dosage de ce dernier métal. *Dingler's polyt. Journ.*, t. CCXXV, p. 154, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 364.

1880

BERTHELOT. Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXI, p. 176.

MOISSAN (H.). Sur les oxydes métalliques de la famille du fer. (Réduction du bioxyde de manganèse par l'hydrogène.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXI, p. 231.

ROESLER. Sur un nouveau procédé de dosage du manganèse fondé sur le titrage volumétrique de l'argent par la méthode Volhard. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 925, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 281.

VAN REMMELEN. — Sur les hydrates de peroxyde de manganèse. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1880, p. 1466, et *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XXIII, p. 379.

VELAY. Sur les manganites de manganèse. *Journ. Chem. Soc. London*, t. I, p. 581.

VOLHARD. Sur la séparation et le dosage du manganèse. *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CXCVIII, p. 318, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 714.

WRIGTH ET MENESSE. — Action de la potasse sur le peroxyde de manganèse. *Journ. Chem. Soc. London*, t. I, p. 6.

1881

DESCAMPS (A.). Études des cyanures doubles analogues aux ferrocyanures produits par les métaux de la famille du fer. (Manganocyanure de potassium.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXIV, p. 179.

FORQUIGNON. Recherches sur la fonte malléable et sur le recuit des aciers. (Dosage du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXIII, p. 447.

POST. Sur la composition des boues de Weldon. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1454, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 94.

— Sur l'oxydation de l'oxyde manganeux. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1537, et *Bull. Soc. chim.* t. XXXV, p. 94.

— Sur l'oxydation de l'hydrate manganeux à l'air en vue de la régénération du peroxyde. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 50 et 53, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 95.

1882

BOUSSINGAULT. Sur l'apparition du manganèse à la surface des roches. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXVII, p. 289, et *Comptes rendus*, t. XCV, p. 318 et 368.

GORGEU. Sur les sels de manganèse basiques. *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1425, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 501.

1883

BERTHELOT. Sur la formation naturelle du bioxyde de manganèse et sur quelques réactions des peroxydes. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXX, p. 543.

GORGEU. Sur le sulfite de manganèse. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 341, et *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 298.

— Sur quelques combinaisons du sulfite de manganèse avec les sulfites alcalins. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 376.

— Sur la baussmannite artificielle. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1144, et *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 298.

GRUNER. Recherches sur l'oxydabilité relative des fontes aciers et fers doux. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 195.

GUYARD (A). Recherche qualitative du manganèse dans le zinc du commerce, les cendrées de zinc et ses calamines. *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 673, et *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 420.

1884

DIEULAFAIT. Existence du manganèse à l'état de diffusion complète dans les marbres bleus de Carrare, de Paros et des Pyrénées. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 589.

— Manganèse dans les marbres cipolins de la formation primordiale. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 634.

GAUTHIER. Les aciers moulés sans soufflures. *Génie civil*, 2 février, t. IV, p. 229.
— Les aciers manganésés. *Génie civil*, 9 août, t. V, p. 244.
GORGEU. Sur un silicate chloruré de manganèse. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 107.
MARIGNAC. Sur le poids atomique du manganèse. *Archives des sciences physiques et naturelles* (3), t. X, p. 5 et 193, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 346.
MAUMENÉ. Note sur l'existence du manganèse dans les vins. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 845.
— Sur l'existence du manganèse dans les vins et dans une foule de productions végétales ou animales, *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1056.
— Sur l'existence du manganèse dans les animaux et les plantes et sur son rôle dans la vie animale. *Comptes rendus*, t, XCVIII, p. 1417.
ROUSSEAU ET BRUNEAU. — Sur un nouveau mode de préparation du permanganate de baryte. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 229.

1885

GORGEU. Sur plusieurs productions artificielles de minéraux naturels obtenus à l'aide des chlorures métalliques. *Ann. Chim. Phys.* (6), t. IV, p. 515.
OSMOND. Méthode colorimétrique de dosage du manganèse. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p, 66.
— Essai sur le magnétisme permanent des aciers. *Génie civil*, 4 juillet, t. VII, p. 148.
OSMOND ET WERTH. — Théorie cellulaire des propriétés de l'acier. *Ann. des mines*, 2e semestre, p. 1.

A

ADICH. Sur le manganate de baryte. *Pogg. Ann.*, t. XXIII, p. 388, année 1831.
ANGSTRÖM. Longueurs d'onde des raies principales de Fraunhöfer déterminées par M. Angström. (Longueurs d'onde des raies brillantes du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVIII, p. 252, année 1869.
APJOHN ET KANE. — Sur le sulfate de protoxyde de manganèse et d'alumine. *Pogg. Ann.*, t. XLIV, p. 471, année 1838.
ASCHOFF. Sur le manganate de potasse. *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 217, année 1860.

B

BALARD. Sur quelques cyanures métalliques. *Comptes rendus*, t. XIX, p. 909.
BARRESWILL (Ch.). — Sur un nouveau mode de séparation du cobalt d'avec le manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XVIII, p. 53, et *Comptes rendus*, t. XXII, p. 421, année 1846.
BECHAMP (A.). Sur la préparation de l'hypermanganate de potasse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LVII, p. 293, année 1846 et *Comptes rendus*, t. XXII, p. 421.
BEILSTEIN ET L. JAVEIN. — Séparation directe du manganèse et du fer. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1528, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 604, année 1879.
BERTHELOT. Recherches sur l'oxydation des principes organiques. (Sur l'emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XV, p. 372, année 1868.
— Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. (Chaleur de formation des sels manganeux.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XXX, p. 202, année 1873.
— Principes généraux de thermochimie. (Sels de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. IV, p. 203, année 1875.
— Recherches thermiques sur le chlore et sur les agents d'oxydation et de réduction. (Permanganate de potasse.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. V, p. 318, année 1875.
— Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXI, p. 176, année 1880.

Berthelot. Sur la formation naturelle du bioxyde de manganèse et sur quelques réactions des peroxydes. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXX, p. 543, année 1883.

Berthier (P.). Examen comparatif de plusieurs minerais de manganèse. *Ann. des Mines*, t. VI, p. 291, et *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XX, p. 344, année 1822.

— Analyse de quelques minerais de manganèse d'espèces variées. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LI, p. 79, année 1832.

Berzélius. Suite du mémoire sur les oxydes métalliques. (Degrés d'oxydation du manganèse.) *Journal de chimie de Schweigger*, t. VI, p. 284, et *Ann. de Chim.*, t. LXXXVII, p. 113, et p. 149, année 1813.

— Analyse de quelques minéraux. (Phosphate de manganèse de Limoges.) *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XII, p. 34, année 1819.

Boettger. Sur le manganate de baryte. *Neues Rep. Pharm.*, t. XXV, p. 115.

Bong (Gaston). — Sur un bleu au manganèse. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 199. année 1878.

Boussingault. Sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. L, p. 890, année 1860.

— Études sur la transformation du fer en acier par la cémentation. (Dosage du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. V, p. 184, année 1875.

— Sur l'apparition du manganèse à la surface des roches. *Comptes rendus*, t. XCV, p. 318 et 368, et *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXVII, p. 289, année 1882.

Brodie (B.-C.). — Sur l'oxydation et la désoxydation effectuée par les peroxydes alcalins. (Action du permanganate de potasse sur le bioxyde de baryum.) *Journal of the chemical Society* (2), t. I, p. 316, et *Ann. Chim. Phys.* (4), t. II, p. 461, année 1863.

Brown. Sur les carbures de manganèse. *Journ. prakt. Chem.*, t. XVII, p. 492.

Brunner (Aug.). — Dosage colorimétrique du manganèse dans les fers et les minerais. *Œsterreich. Zeitsch.*, t. XXI, p. 341, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 278, année 1874.

Brunner (C.). Préparation et propriété du manganèse. (Extrait.) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 630, année 1857, et *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 264.

Bunsen. Sur la séparation du chrome et de quelques autres métaux par voie galvanique. (Préparation du manganèse métallique par l'électrolyse du chlorure.) *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 619, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLI. p. 355, année 1854.

C

Carius. Sur le sesquioxyde de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 53, année 1856.

Carnot (Ad.). Sur un nouveau sulfate de manganèse naturel. (Mallardite.) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 1268, année 1879.

Cloez et Guignet. — De l'emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation pour le dosage du soufre, de la poudre et en général des composés sulfurés. *Comptes rendus*, t. XLVI, p, 1110, et t. XLVII, p. 710, année 1863.

Classen (Al.). Sur la préparation et le dosage du manganèse par le sulfure d'ammonium. *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. VIII, p. 370, année 1869, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 44, année 1870.

— Sur la séparation de l'oxyde ferrique et de l'alumine d'avec le manganèse. *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. XVIII, p. 175, année 1872.

— Sur le dosage du manganèse, du cobalt, du nickel et du zinc et sur leur séparation du fer sous forme d'oxalates. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1315, année 1877, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 409, année 1878.

Clermont (Ph. de) et H. Guiot. — Sur le sulfure de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XII, p. 111, année 1877.

Chevillot et Edwards. — Mémoire sur le caméléon minéral. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. IV, p. 287, et t. VIII, p. 337, année 1817.

Crace Colvert et R Jonnson. — Sur les changements chimiques que subit la fonte durant sa conversion en fer. (Dosage du manganèse dans les fontes de fer.) *Ann. Chim. Phys.* (5). t. LII, p. 475, année 1875.

D

Humphry Davy. Suite des expériences et observations sur les couleurs dont se servaient les anciens dans la peinture. (Mine singulière du manganèse trouvée dans le Derbyshire.) *Ann. de chim.*, t. XCVI, p. 193 et p. 202, année 1815.

DEBRAY (H.). Mémoire sur les productions d'un certain nombre de phosphates et d'arséniates cristallisés. (Phosphate de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3). t LXI, p. 433, année 1861.
— Sur la production de quelques oxydes cristallisés. *Comptes rendus*, t. LII, p. 985. année 1861.
DESCAMPS (ARMAND). — Sur les cyanures doubles analogues aux ferro et aux ferricyanures. (Manganocyanure.) *Bull. Soc. Chim*, t. IX. p. 443, année 1868.
— Études des cyanures doubles analogues aux ferrocyanures produits par les métaux de la famille du fer. (Manganocyanure de potassium.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXIV, p. 179, année 1881.
DES CLOIZEAUX. — Note sur les formes cristallines d'un oxyde de manganèse artificiel. *Comptes rendus*, t. LII, p. 1323, année 1861.
DESHAYES. Dosage du manganèse dans les fers, fontes et aciers, dans les spiegels, ferromanganèse et minerais. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 541, année 1878.
DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE). — Nouvelle méthode générale d'analyse chimique. (Manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXVIII, p. 18, année 1853.
— Mémoire sur la production des températures très élevées. (Préparation du manganèse métallique fondu.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLVI, p. 199, année 1856.
— Protoxyde de manganèse cristallisé. *Comptes rendus*, t. LIII, p. 199, année 1861.
DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE) ET H. DEBRAY. — Note sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse naturel. *Comptes rendus*, t. L, p. 868, année 1860.
DIEULAFAIT. Existence du manganèse à l'état de diffusion complète dans les marbres bleus de Carrare, de Paros et des Pyrénées. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 589, année 1884.
— Manganèse dans les marbres cipolins de la formation primordiale. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 634, année 1884.
DITTE. Azotate de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XVIII, p. 320, année 1879.
DITTMAR. Sur les oxydes de manganèse. *Journal of the Chemical Society* (2) t. II, p. 294, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 28, année 1866.
DONATH. Dosage volumétrique du chrome et du manganèse à côté de l'oxyde ferrique et de l'alumine. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 982, année 1879, et *Bull. Soc. chim.* t. XXXVII, p. 92, année 1882.
DUMAS (J.-B.). Mémoire sur les équivalents des corps simples. (Équivalent du manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LV, p. 150, année 1859.
— Sur le perchlorure de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XXXVI, p. 81, année 1827.

E

EATON ET FITTIG. — Sur les cyanures de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.* et *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 51, année 1869.
EBELMEN. Note sur le dosage du manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. VIII, p. 508, année 1843.
— Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. (Chromite de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXIII, p. 44, année 1851.
ELLIOT ET STORER. — Recherche sur les manganates. *Repert. de chim. appliquée*, t. III, p. 392, année 1861.
EGGERTZ. Dosage du manganèse dans les fers et les minerais de fer, *Schweitz. Polyt. Zeitsch.*, p. 154, année 1867, et *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 259, année 1869.
ERLENMEYER ET HEINRICH. — Sur les phosphates de manganèse. *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXC, p. 189, année 1879.
ETARD. Sulfates doubles de sesquioxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1399, et t. LXXXVII, p. 602, année 1878.

F

FLAJOLOT. Sur la séparation de quelques oxydes métalliques. Séparation du manganèse, du cobalt, du nickel et du zinc. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXIX, p. 468, année 1853.
FORCHHAMER. Sur le manganate de potasse. *Ann. philos.*, t. XVI, p. 130, et t. XVII, p. 150.
FORQUIGNON. Recherche sur la fonte malléable et sur le recuit des aciers. (Dosage du manganèse.) *Ann. Chim. Phys* (5), t. XXIII, p. 447, année 1881.
FREMY. Sur un sulfate qui paraît contenir un nouvel oxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 475, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 265, année 1876.
— Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1231, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 343, année 1876.

FREMY. Note sur le chrome cristallisé et sur ses alliages. *Comptes rendus*, t. XLIV, p, 632, année 1857.

FROMHERZ. Sur le manganate de potasse. *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p, 679, année 1834.

FUCHS. Procédé pour obtenir le régule de manganèse du sulfate de manganèse au moyen du sulfure de manganèse. *Extrait des Ann. de Ch. de Crell, depuis le 2e cahier jusques et y compris le douzième*, année 1792, et *Ann. de Ch.*, t. XIX, p. 359, p. 366, et p. 367, année 1797.

G

GARCIA PARRENO. — Détermination du manganèse métallique par la voie volumétrique. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XI, p. 571, année 1877.

GAZERAN. Observations sur la constitution des aciers, et plus particulièrement sur l'acier obtenu directement des fontes de fer, appelé acier naturel. (Utilité de l'alliage de manganèse avec le fer et le carbone dans les aciers naturels.) *Ann. chim.*, t. XXXVI, p. 61 et 66, année 1801.

GAUTHIER. The uses of ferromanganese. *Journ. of the Iron and Steel Institute*, p. 43, année 1876.

— Les aciers moulés sans soufflures. *Gén. civil*, 2 février 1884, t. IV, p. 229.

— Les aciers manganésés. *Gén. civil*, 9 août 1884, t. V, p. 244.

GIBBS. Séparation de l'oxyde de manganèse des autres bases. *Journ. prakt. chem.*, t. LVII, p. 241, *Sillim. Amer. Journ.*, t. XIV, p. 204, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XL, p. 233, année 1854.

— Recherches analytiques; séparation du manganèse d'avec le cobalt, le nickel et le zinc. *Sillim. Amer. Journ.* (2), t. XXXIX, p. 58, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 125, année 1866.

— Action de l'hypermanganate de potasse sur quelques autres métaux. *Chemical News*, n° 386, p. 204, et *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 394, année 1867.

— Recherches analytiques, dosage du manganèse à l'état de pyrophosphates. *Sillim Amer. Journ.* (2), t. XLIV, p. 207, et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 201, année 1868.

GMELIN ET RAMMELSBERG. — Sur les manganocyanures. *Pogg. Ann.*, t. XLII, p. 117, année 1838.

GORGEU. Sur la coloration des sels de protoxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 861, année 1853.

— Sur la coloration des sels manganeux. Purification des sels manganeux. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLII, p. 70, année 1854.

— Note sur la coloration des sels de manganèse et sur l'oxalate de manganèse. *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 629, et *Répert. de chim. pure*, t. I, p. 168, année 1858.

— Sur une combinaison de permanganate et de manganate de potasse. *Comptes rendus*, t. L, p. 610, année 1860.

— Sur l'acide manganeux. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LXVI, p. 153, année 1862.

— Sur la capacité de saturation de l'acide manganeux. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 117, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 164, 1877.

— Sur la production artificielle du bioxyde de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXVIII p. 706, année 1879.

— Sur les sels de manganèse basiques. *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1425, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII p. 501, année 1882.

— Sur le sulfite de manganèse. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 341, et *Bull. Soc. chim* t. XL, p. 298, année 1883.

— Sur quelques combinaisons du sulfite de manganèse avec les sulfites alcalins. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 376, année 1883.

— Sur la haussmannite artificielle. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1144, et *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 298, année 1883.

— Sur un silicate chloruré de manganèse. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 107, année 1884.

— Sur plusieurs productions artificielles des minéraux naturels obtenus à l'aide des chlorures métalliques. (Oxydes de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. IV, p. 515 année 1885.

GRŒGER. Sur le permanganate de potasse. *Journ. prakt. chem.*, t. XCVI, p. 169, année 1855.

GRÜNER. Recherches sur l'oxydabilité relative des fontes, aciers et fers doux. *Comptes rendus* t. XCVI, p. 195, année 1883.

GUYARD (A.). Du dosage direct du manganèse, de l'antimoine et de l'uranium par la méthode des volumes, et de quelques composés de ces métaux. *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 89, année 1864.

GUYARD (A.). Note sur la présence du manganèse dans le zinc du commerce et sur le moyen d'en déceler les traces dans la cendrée de zinc et les calamines. *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 673, et *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 420, année 1883.

H

HAILDEN ET FRESENIUS. — Sur les manganocyanures. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIII, p. 132, année 1844.

HAUNAY. Sur une nouvelle réaction du manganèse. *Chem. News*, t. XXXVI, p. 212, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 412, année 1878.

HERSCHEL. Moyen de séparer le fer des autres métaux. Moyen de le séparer du manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XX, p. 304, année 1822.

HILDENBRAND. Analyse du manganèse carbonaté d'Oberneisen. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIV, p. 348 (n. s., t. XXXVIII), et *Répert. de chim. pure*, t. III, p. 96, année 1860,

HOMANN. Sur le sulfure de manganèse, *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXXI, p. 364.

HOPP-SEYLER. Sur l'acide permanganique hydraté. *Journ. prakt. chem.*, t. CX, p. 303, année 1869.

HOW. Minerais de manganèse de la Nouvelle-Écosse. *Chem. News*, t. XII, p. 23?, année 1865, et *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 337, année 1866.

— Sur la non-précipitation du manganèse par le sulfure d'ammonium en présence de quelques sels ammoniacaux organiques. *Chem. News*, t. XIX, p. 137, et *Bull. Soc. Chim.*, t XIII, p. 48, année 1870.

J

JORDAN. Sur la fabrication des fontes de manganèse et sur la volatilité du manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1374, et *Bull. Soc. Chim.*, t XXX, p. 572, année 1878.

K

KANE. Sur l'arséniure de manganèse. *Pogg. Ann.*, t. XIX, p. 145.

KAPPERS. Sur le chlorure de manganèse. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. V, p. 582, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 223, année 1872.

KESSLER. Dosage de manganèse dans le fer, la fonte et les aciers. *Deutsch. chem. Gesellsch.* t. V, p. 105, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 224, année 1872.

KLAPROTH. Observations minéralogiques sur le manganèse. *Extrait du Journ. de Crell de* 1789, et *Ann. chim.*, t. VI, p. 5, p. 13, p. 31, année 1790.

— Suite de l'extrait du 3e volume des analyses de M. Klaproth. (Analyse du manganèse de Moravie.) *Ann. Chim.*, t. XLV, p. 3, et p. 26, année 1803.

KRECKE. Sur les phénomènes de décomposition du chlorure de manganèse. *Journ. prakt. Chem.* (n. s.), t. V, p. 105, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 448, année 1872.

KUHLMANN. Sur les oxydes de fer et de manganèse et certains sulfates considérés comme moyen de transport de l'oxygène de l'air sur les matières combustibles. *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 257, p. 428, p. 968, année 1859; t. LII, p. 1169, année 1861.

L

LASPEYRE. Sur les phosphates manganiques. *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XV, p. 320, année 1878.

LECLANCHÉ. Du rôle du peroxyde de manganèse dans les piles électriques, nouvelle pile au peroxyde de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. X, p. 420, année 1877.

LECLERC. Dosage du manganèse dans les sols et dans les végétaux. *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1209, année 1872, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 477, année 1873.

LESSEN. Dosage volumétrique du protoxyde de manganèse. *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 488, et *Répert. de chim. pure*, t. III, p. 139, année 1860.

LIST. Sur le minerai de manganèse d'Olpe. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 321, et *Répert. de Chim. pure*, t. II, p. 454.

LOTZ. Recherches sur les tungstates. (Tungstate de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.* (n. s.), t. XV, p. 49. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLIII, p. 250, année 1855.

LOUGHLIN. Préparation du manganèse métallique. *Chem. News*, t. CXLV, p. 645, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 557, année 1872.

LUCK. Spectre d'absorption du perchlorure de manganèse. *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. VIII, p. 405, année 1869, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 499, année 1870.

— Sur l'essai du manganèse. *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. X, p. 510 et *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 184, année 1872.

M

MARIGNAC. Sur le poids atomique du manganèse. *Archives des sciences physiques et naturelles* (3), t. X, p. 5 et p. 193, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p, 346, année 1884.

MAUMENÉ. Sur la composition du permanganate de potasse. *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 177, année 1874.

— Note sur l'existence du manganèse dans les vins. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 845, année 1884.

— Sur l'existence du manganèse dans les vins et dans une foule de productions végétales ou animales. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1056, année 1884.

— Sur l'existence du manganèse dans les animaux et les plantes et sur son rôle dans la vie animale. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1417, année 1884.

MOISSAN (H.). Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 180 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 149, année 1875.

— Sur les oxydes métalliques de la famille du fer. (Réduction du bioxyde de manganèse par l'hydrogène.) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XXI, p. 231, année 1880.

MONIER (E.). Détermination de quelques principes immédiats à l'aide du permanganate de potasse, *Ann. Chim. Phys.* (3e s.), t. LVI, p. 288, année 1859, et *Répert. de Chim. pure*, t. I, p. 497, année 1858.

MORAWSKI ET STINGL. — Sur le permanganate de potassium et sur ses produits de décomposition dans les oxydations. *Journ. prakt. Chem.*, t. XVIII, p. 78, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 626, année 1879.

— Sur le dosage volumétrique de manganèse. *Journ. prakt. chem.*, t. XVIII, p. 96. *Journ. of chem. Soc.*, t. XXXVI, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 603, année 1879.

MUCK. Formation du sulfure vert de manganèse par voie humide. *Zeitsch analyt. chem.*, t. V, p. 580, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p, 136, année 1870.

— Sur la précipitation du cobalt par l'hydrogène sulfuré et sa séparation du manganèse. *Zeitsch. analyt. chem.*, t. V, p. 626, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 334, année 1870.

MULLER. Action du sulfure de carbone sur le manganate de potasse. *Pogg. Ann.*, t. CXXVII, p. 404, année 1866.

N

LE CHEVALIER NAPION. — Analyse du manganèse rouge du Piémont. *Extrait des Mémoires de l'Acad. royale des Sciences de Turin*, années 1788 et 1789, et *Ann. chim.*, t, X, p. 148, année 1791.

NICKLÈS. Sur l'existence du bichlorure de manganèse et de ses congénères du brome et de l'iode. *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 108, année 1865.

— Sur de nouvelles combinaisons manganiques. *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 107, année 1867.

NOLTE. Analyse commerciale du peroxyde de manganèse. *Berg. und Hüttenmann Zeitung*, nº 17, année 1859, et *Répert. chim. appliquée*, t. I, p. 448, année 1858.

O

OSMOND. Méthode colorimétrique de dosage du manganèse. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 66, année 1885.

— Essai sur le magnétisme permanent des aciers. *Gén. civil*, 4 juillet 1885, t. VII, p. 148.

OSMOND ET WERTH. — Théorie cellulaire des propriétés de l'acier. *Ann. des Mines*, 2e semestre 1885, p. 1.

P

PATTINSON. Dosage du peroxyde de manganèse dans les minerais de manganèse. *Chem. News*, t. XXI, p. 267, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 347, année 1870.

PARRY. Dosage du manganèse dans la fonte miroitante. *Chem. News*, t. XXIX, p. 86, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 68, année 1874.

PÉAN DE SAINT-GILLES. — Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LV, p. 388, année 1859.

— Régénération de l'oxyde de manganèse. *Répert. chim. appliquée*, t. IV, p. 338, année 1861.

— Oxychlorure noir de manganèse. *Comptes rendus*, t. LV, p. 329, année 1862.

PELLETIER. Suite du 4e mémoire sur le phosphore faisant suite aux expériencessnr la combinaison du phosphore avec les substances métalliques. (Manganèse phosphoré). *Ann. Chim.*, t. XIII, p. 138, et p. 139, année 1792.

PERSONNE. Note sur la composition des acides du manganèse. *Comptes rendus*, t. LI, p. 215, année 1860.

PHIPSON. Le manganèse ne forme avec l'oxygène qu'un acide, l'acide manganique. *Comptes rendus*, t. L, p. 694, année 1860.

— Sur la composition des peroxydes de manganèse natifs. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 434, année 1876.

— Analyse du peroxyde de manganèse. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 9, année 1876.

PICHARD. Dosage du manganèse dans les minerais de fer, les fontes et les aciers par un procédé colorimétrique. *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1821, année 1872, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 253, année 1873.

PIESS (C.-H.). Dosage du manganèse et du calcium dans les fontes. *Chem. News*, t. XXIX, p. 110, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 67, année 1874.

POST. Sur la composition des boues de Weldon. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1454, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 94, année 1881.

— Sur l'oxydation de l'oxyde manganeux. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1537, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 94, année 1881.

— Sur l'oxydation de l'hydrate manganeux à l'air en vue de la régénération du peroxyde. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 50 et 53. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 95, année 1881.

POUMARÈDE. Mémoire sur un moyen de précipiter le fer, le manganèse et le nickel à l'état métallique de leurs dissolutions. *Comptes rendus*, t. XXII, p. 948, année 1846.

PRIEGER. Alliages de manganèse. *Deutsche Industrie Zeitung*, t. CLXXXV, p. 184, et *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 408, année 1865.

R

RAMMELSBERG. Composition et densité des minerais de manganèse. *Monatsberichte der Berliner Akad.* p. 112, année 1865, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 30, année 1866.

— Sur le permanganate de potasse. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1875, p. 242.

REGNAULT. Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à une haute température sur les métaux et sur les sulfures métalliques, essai d'une nouvelle classification des métaux d'après leur degré d'oxydabilité. Manganèse, sulfure de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LXII, p. 349, et 381, année 1836.

— Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples. (Chaleur spécifique du manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LXIII, p. 18, année 1861.

RENARD (A.). De l'emploi du phosphate de soude pour l'élimination du manganèse, dans l'analyse volumétrique des minerais de zinc. *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 473, année 1869.

REYNOSO (ALVARO). — Oxydation du sesquichlorure de chrome par le permanganate de potasse. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXIII, p. 324, année 1851.

RICHE (A.). Mémoire sur le dosage du manganèse, du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel, et sur l'analyse des alliages de ces métaux. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. XIII, p. 508, année 1878.

— Note sur le dosage du manganèse, du cuivre, du plomb, du zinc et du nickel. *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 222, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 377, année 1878.

RILEY (E). Dosage du manganèse dans le *spiegeleisen*, ainsi que du manganèse et du fer dans les minerais de fer manganésifères. *Chem. News*, t. XXXV, p. 175, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 282, année 1878.

Risler. Sur quelques composés analogues au fer chromé. Manganite de calcium, de baryum, de strontium, de zinc et de plomb. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 111, année 1878.

Robert. Recherches géologiques et métallurgiques sur des minerais de fer hydroxydé, notamment du fer pisolithique, et sur un gisement remarquable de deutoxyde de manganèse hydraté observé à Meudon. *Comptes rendus*, t. XIV, p. 584, année 1842.

— Recherches géologiques sur le minerai de fer pisolithique et sur le deutoxyde de manganèse hydraté observés à Meudon. *Comptes rendus*, t. XVI, p. 1154, année 1843.

— Lettre sur la coloration des quartz du diluvium de la haute Normandie par le deutoxyde de manganèse hydraté. *Comptes rendus*, t. XVII, p. 1288, année 1843.

Roessler (C.). Sur un nouveau procédé de dosage du manganèse fondé sur le titrage volumétrique de l'argent par la méthode Volhard. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 925, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 281, année 1880.

Rose (H.). Sur le phosphate manganeux. *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 53, et p. 224, année 1827.

— Des combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres. (Sulfate de manganèse et ammoniaque). *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LXII, p. 309, année 1836.

— Sur les phosphates manganiques. *Pogg. Ann.*, t. CV, p. 289, année 1858, et *Répert. de chim. pure*, t. I, p. 239, année 1859.

Rosenthal. Sur la séparation du fer et du manganèse et sur un nouveau mode de dosage de ce dernier métal. *Dingler's polyt. Journ.*, t. CCXXV, p. 154, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 364, année 1879.

Rube. Sur la séparation du manganèse. *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIV, p. 246, année 1860, et *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 119.

Rousseau et B. Bruneau. — Sur un nouveau mode de préparation du permanganate de baryte. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 229, année 1884.

S

Schad. Préparation du vert de Cassel (Manganate de baryte). *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 477, année 1866.

Scheele. De la manganèse et de ses propriétés. *Transactions de l'Académie des Sciences de Stockholm*, année 1774.

Schneider. Sur l'équivalent du manganèse et sur un nouveau mode de production du sesquioxyde de manganèse. *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 619, et *Rép. chim. pure*, t. II, p. 1, année 1859.

Schrœtter. Faits relatifs à l'histoire des alliages de manganèse. *Dingler's polyt. Journ.*, t. CCX, p. 355, année 1873, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 232, année 1874.

Schultz. Sulfate de manganèse. *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, p. 137, année 1868.

Schweitzer et Henngott. — Sur le sulfate de protoxyde de manganèse et d'alumine. *Jahresberg* 1860, p. 789.

Senarmont (H. de). — Expériences sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés. (Formation naturelle et artificielle du carbonate de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXII, p. 152, année 1851.

— Remarques sur les propriétés optiques de quelques cristaux. (Détermination des suroxydes de plomb, de manganèse, de nickel et de cobalt.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLI, p. 349, année 1854.

Sergius Kern. Sur la détermination du manganèse dans les fontes. *Chem. News*, t. XXXIII. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 474, année 1876.

Sidot. Sur la préparation des sulfures de fer et de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 1257, année 1868.

Spiest. Action de l'acide sulfurique sur le permanganate de potassium. *Journ. prakt. Chem.* (n. s.), t. I, p. 421, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 194, année 1870.

Stœdler. Sur le permanganate de potasse. *Journ. prakt. Chem.*, t. CIII, p. 107, année 1868.

Struve. Sur le phosphure de manganèse. *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 321, et *Rép. chim. pure*, t. II, p. 313, année 1860.

Swan. Emploi du permanganate de potasse pour renforcer les épreuves photographiques au charbon. (*Photographie News*). *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 388, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 361, année 1871.

Swiantkowski. — Sur l'action du permanganate de potassium sur le peroxyde d'hydrogène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLI, p. 205, et *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 404, année 1867.

T

Tamm (Hugo). Métallurgie du manganèse et son essai métallurgique. *Chem. News*, t. XXVI, p. 111, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 552, année 1872.

— Sur le dosage du manganèse. *Chem. News*, t. XXVI, p. 37, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 121, année 1873.

Tennant Danlop. — Régénération du bioxyde de manganèse. *Rép. de chim. appliquée*, t. I, p. 55, année 1859.

Terreil (A.). Note sur le dosage du manganèse, du nickel, du cobalt et du zinc. *Comptes rendus*, t. XLV, p. 652, année 1857.

— Séparation du cobalt du nickel, et séparation du manganèse du nickel et du cobalt. *Comptes rendus*, t. LXII, p. 139, et *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 88, année 1866.

— Sur les alliages de manganèse. *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 289, année 1874.

— Des métaux qui accompagnent le fer. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 350, année 1877.

Thénard (P.) Conclusions d'un travail sur les oxydes et acides du manganèse, les manganates et les hypermanganates. *Comptes rendus*, t. XLII, p. 382, année 1856.

— Action de l'hypermanganate de potasse sur l'eau oxygénée, au sein d'un mélange réfrigérant: *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 177, année 1872.

Thomsen. Les phénomènes de l'affinité d'après les multiples d'une constante commune. (Chaleur de formation des oxydes de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XXVII, p. 511, année 1872.

Troost et Hautefeuille. — Sur les fontes manganésifères. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 909, année 1875.

— Étude calorimétrique sur les carbures de fer et de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 964, année 1875.

— Étude calorimétrique des siliciures de fer et de manganèse. *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 264, année 1875.

— Sur un borure de manganèse cristallisé et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer. *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1263, année 1875, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 383, année 1876.

— Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse. *Ann. Chim. Phys.* (5), t. IX, p. 56, année 1876.

— Recherches sur la dissolution des gaz dans le fer, l'acier, la fonte et le manganèse *Ann. Chim. Phys.* (5), t. VII, p. 155, année 1876.

V

Valenciennes (A.). — Note sur le cobalt, le manganèse et leurs alliages avec le cuivre. *Comptes rendus*, t. LXX, p. 607, année 1870.

Van Bemmelen. — Sur les hydrates de peroxyde de manganèse. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1880, p. 1466, et *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XXIII, p. 379.

Velay. Sur les manganites de manganèse. *Journ. chem. Soc. London*, 1880, t. I, p. 581.

Verdet. Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme. (Pouvoir rotatoire magnétique des sels de manganèse.) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LII, p. 153, année 1858.

Volhard. Sur la séparation et le dosage du manganèse. *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CXCVIII, p. 318, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 714, année 1880.

W

Wagner. Action de l'hydrogène sulfuré sur les combinaisons du manganèse. *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 532, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 96, année 1870.

Walter Weldon. — Sur la régénération perpétuelle de l'oxyde de manganèse employé à la préparation du chlore. *Séance de la Société britannique pour l'avancement des Sciences*, année 1867, et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 166, année 1868.

— Production du chlore et régénération du peroxyde de manganèse. *Comptes rendus de la Société d'Encouragement*, n° 1, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 283, année 1873.

WILLM (E.). Recherches sur le thallium. (Dosage volumétrique du thallium par le permanganate de potasse, *Ann. Chim. Phys.* (4), t. V, p. 85, année 1865.
WÖHLER. Sur le siliciure de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LIII, p. 359, année 1858.
— Sur le perfluornre. *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 619.
WÖHLER ET MICHEL. — Sur les alliages de manganèse et d'aluminium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXV, p. 102, année 1860.
WOELKER. Sur les sulfures doubles de manganèse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 35, et *Ann. de Millon*, année 1847, p. 86.
WRIGTH ET LUFF. — Sur la réduction des oxydes de manganèse. *Chem. News*, t. XXXIII, p. 504, année 1877.
WRIGTH ET MENCKE. — Action de la potasse sur le peroxyde de manganèse. *Journ. Chem. Soc. London*, t. 1, p. 6, année 1880.

X

XYLANDER. Sur les combinaisons de l'azotate de protoxyde de manganèse avec le cyanure de mercure, *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXIX, p. 379, année 1860.

TABLE DES MATIÈRES

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC LE CARBONE, LE BORE ET LE SILICIUM

SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

SELS DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE

CARACTÈRES ET DOSAGE DU MANGANÈSE ET DE SES COMPOSÉS

